

Zur Kenntnis der Reaktionsweisen
von Carbonylverbindungen
des Vanadins

von

Klaus Lutz
aus Nürnberg

1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549016_0060

Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von Carbonylverbindungen des Vanadins



Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Klaus Lutz
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1967

Dekan: Universitäts-Professor Dr. K. Brodersen

1. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. H. Behrens
2. Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. K. Brodersen

Meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter der Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens,
bin ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit,
für die zahlreichen Diskussionen, sowie für das mir
entgegengebrachte Wohlwollen zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. E. Lindner danke ich für die Diskussion der
IR-Spektren.

Inhaltsverzeichnis

<u>Allgemeiner Teil</u>	Seite
I) Das Verhalten von $V(CO)_6$ im Ammonosystem	1
1) Über das Verhalten ein- und mehrkerniger Metallcarbonyle gegenüber flüssigem NH_3 .	1
2) Umsetzung von $V(CO)_6$ mit flüssigem NH_3	5
3) Umsetzung von $V(CO)_6$ mit KCN in flüssigem NH_3	8
4) Umsetzung von $V(CO)_6$ mit NH_4Cl in flüssigem NH_3	10
II) Umsetzungen von $V(CO)_6$ mit mehrzähligen Liganden der 5. Hauptgruppe	11
1) Diskussion bisheriger Ergebnisse	11
2) Umsetzungen von $V(CO)_6$ mit 1,2-Bis-(diphenylphosphin)äthan	17
3) Umsetzung von $V(CO)_6$ mit 1,1,1-Tris-(diphenylphosphinmethyl)äthan	24
III) Substitutionsversuche an $V(CO)_4DP$, $V(CO)_3TP$ und $V(CO)_2(DP)_2$	27
1) Umsetzungen von $V(CO)_4DP$, $V(CO)_3TP$ und $V(CO)_2(DP)_2$ mit bipy, phen und tripy	27
2) Umsetzungen von $V(CO)_4DP$, $V(CO)_3TP$ und $V(CO)_2(DP)_2$ mit KCN in flüssigem NH_3	30
IV) Umsetzungen von $K[V(CO)_6]$ mit N- und P-Liganden sowie mit KCN	31

Diskussion der IR-Spektren

1) IR-Spektren von $[V(NH_3)_6]Cl_2$ und $K_4[V(CN)_6]$.	34
2) IR-Spektrum des $[V(DP)_3][V(CO)_6]_2$	35

3) IR-Spektren der Tetracarbonylvanadin- Derivate	35
4) IR-Spektrum des $V(CO)_2(DP)_2$	37
5) IR-Spektrum des $V(CO)_3TP$	38

Experimenteller Teil

I) Arbeitsmethodik	39
II) Darstellung der Ausgangssubstanzen	40
III) Das Verhalten von $V(CO)_6$ im Ammonosystem	41
1) Umsetzung von $V(CO)_6$ mit flüssigem NH_3	41
2) Umsetzung von $V(CO)_6$ mit KCN in flüssigem NH_3	44
3) Umsetzung von $V(CO)_6$ mit NH_4Cl in flüssigem NH_3	46
IV) Umsetzungen von $V(CO)_6$ mit mehrzähligen Liganden der 5. Hauptgruppe	48
1) Umsetzungen von $V(CO)_6$ mit 1,2-Bis- (diphenylphosphin)äthan	48
a) Darstellung von $[V(DP)_3][V(CO)_6]_2$	48
b) Darstellung von $V(CO)_4DP$	49
c) Darstellung von $K[V(CO)_4DP]$	50
d) Darstellung von $V(CO)_2(DP)_2$	51
2) Umsetzung von $V(CO)_6$ mit 1,1,1-Tris- (diphenylphosphinmethylen)äthan	52
Darstellung von $V(CO)_3TP$	52
V) Substitutionsversuche an $V(CO)_4DP$, $V(CO)_3TP$ und $V(CO)_2(DP)_2$	53
VI) Umsetzungen von $K[V(CO)_6]$ mit N- und P-Liganden	60

<u>Zusammenfassung</u>	64
------------------------------	----

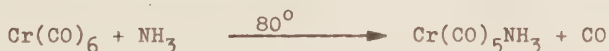
Allgemeiner Teil

I) Das Verhalten von $V(CO)_6$ im Ammonosystem

1.) Über das Verhalten ein- und mehrkerniger Metallcarbonyle gegenüber flüssigem NH_3

Die Reaktionsweisen ein- und mehrkerniger Carbonyle der 6., 7. und 8. Nebengruppe gegenüber flüssigem NH_3 sind in den letzten Jahren von Behrens und Mitarbeitern^{1,2,3,4,5)} in einer Reihe von Arbeiten untersucht worden. Dabei können grundsätzlich vier verschiedene Reaktionswege unterschieden werden:

a) Substitution von CO durch NH_3 . Diese erfolgt bei den Hexacarbonylen der Chromgruppe, wobei je nach Reaktionstemperatur eine bzw. drei CO-Gruppen durch NH_3 ersetzt werden:



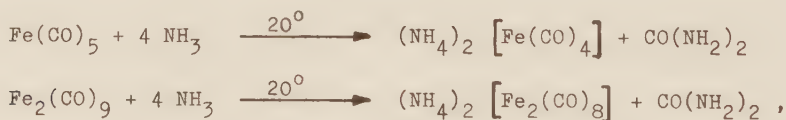
$Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ reagieren bereits bei 40 bzw. oberhalb 60°

-
- 1) H. Behrens und N. Harder, Chem.Ber. 97, 433 ; (1964)
 - 2) H. Behrens, E. Ruyter und H. Wakamatsu, Z.anorg.allgm.Chem., 1966, im Erscheinen
 - 3) H. Behrens und H. Wakamatsu, Z.anorg.allg.Chem. 320, 30 (1963)
 - 4) H. Behrens und H. Wakamatsu, Chem.Ber. 99, 2753 (1966)
 - 5) H. Behrens und H. Zizlsperger, J.prakt.Chem. 14, 249 (1961)

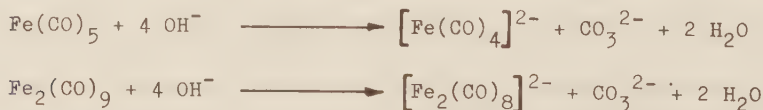
mit flüssigem NH_3 , wobei jedoch in beiden Fällen ausschließlich die Tricarbonyltriammin-Verbindungen, $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$, entstehen. Ein Ersatz von mehr als drei CO Molekülen durch NH_3 konnte auch nach sehr langen Reaktionszeiten nicht beobachtet werden.

Auch beim $\text{Ni}(\text{CO})_4$ erfolgt zwischen -25 und $+110^\circ$ Substitution von CO durch NH_3 . Hierbei entstehen Gemische aus $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{NH}_3$ und $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2$, die infolge gleicher Löslichkeit in flüssigem NH_3 nicht von einander getrennt werden können und nach dem Abziehen des Lösungsmittels der Disproportionierung unter Bildung mehrkerniger Carbonylniccolate unterliegen.

b) Reduktion ein- und mehrkerniger Metallcarbonyle zu ein- und mehrkernigen Carbonylmatalaten unter gleichzeitiger Oxydation einer CO-Gruppe zu $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Dieser Reaktionsmechanismus liegt den Umsetzungen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in flüssigem NH_3 zu Grunde,

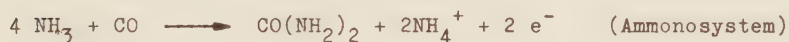


die den von Hieber und Mitarbeitern^{6,7)} entdeckten "Basenreaktionen" im Aquosystem vergleichbar sind:



6) W. Hieber und F. Leubert, Z.anorg.allg.Chem. 204, 145 (1932)
 7) W. Hieber und G. Brendl, Z.anorg.allg.Chem. 289, 324 (1957)

Bei diesen erfolgt Reduktion zu ein- bzw. zweikernigem Carbonylferrat, wobei im alkalisch-wässrigen System ein CO Molekül entsprechend zu Carbonat oxydiert wird. Den Reaktionen im Ammono- und im Aquosystem ist somit gemeinsam, daß jeweils 1 Mol CO/Mol Carbonyl zu Harnstoff bzw. zur korrespondierenden Kohlensäure oxydiert wird, was sich durch die folgenden Redoxgleichungen beschreiben läßt:



c) Disproportionierung zu Hexamminmetall(+II)carbonylmetallaten. Dieser Reaktionsmechanismus ist charakteristisch für die mehrkernigen Kobaltcarbonyle, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, sowie für das trimere Eisencarbonyl, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. So wird im Falle der beiden Kobaltcarbonyle unter CO-Entwicklung Hexammincobalt(+II) tetracarbonylkobaltat(-I) gebildet:



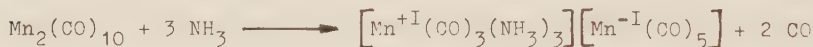
Das nach den obigen Gleichungen zu erwartende CO wird jedoch nicht quantitativ gefunden, da es sich mit noch unverändertem Carbonyl gemäß,



zu $(\text{NH}_4) [\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ weiter umgesetzt.

Im Gegensatz hierzu wird bei der Disproportionierung des $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in flüssigem NH_3 bei 20° nicht das einkernige $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{-2}$, sondern das dreikernige $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{-2}$ -Anion gebildet, das sich dann sekundär mit dem entbundenen CO zum zweikernigen Carbonylferrat $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{-2}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ umsetzt. Letzteres reagiert dann wie bereits beschrieben zu $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, sodaß nach entsprechenden Reaktionszeiten $[\text{Fe}^{+II}(\text{NH}_3)_6]$ $[\text{Fe}_2^{-II}(\text{CO})_8]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ nebeneinander vorliegen.

d) Ein spezieller Fall von Valenzdisproportionierung liegt der Reaktion von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit flüssigem NH_3 ⁸⁾ zu Grunde, bei der Tricarbonyltriamminmangan(+I)tetracarbonylmanganat(-I), d.h. ein kationischer CO-Komplex, gebildet wird:



Das hierbei freigesetzte CO reduziert teils unverändertes $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gemäß,



teils erfolgt Carbonylierung des NH_3 :

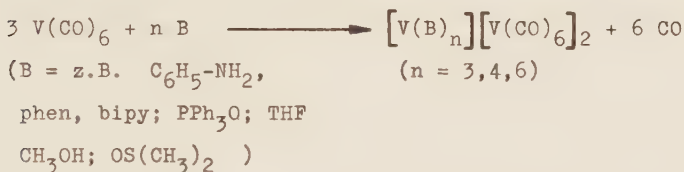


Im Anschluß an diese Ergebnisse werden die Untersuchungen nunmehr auch auf das Vanadinhexacarbonyl, $\text{V}(\text{CO})_6$, ausgedehnt.

8) H. Behrens, E. Ruyter und H. Wakamatsu, Z. anorg. allg. Chem. 1966 im Erscheinen

2.) Umsetzung von $V(CO)_6$ mit flüssigem NH_3

Bereits früher haben Hieber und Mitarbeiter^{9,10)} gezeigt, daß sich $V(CO)_6$ mit N-, P-, O- und S-Basen (B) unter Valenzdisproportionierung und Abgabe von CO nach der allgemeinen Gleichung,



umsetzt. Der gleiche Reaktionsmechanismus liegt auch der Umsetzung von $V(CO)_6$ mit flüssigem NH_3 zu Grunde, bei der in einem Temperaturbereich von -30 und +20° gemäß Gl. (1),



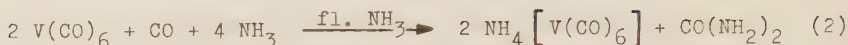
unter Valenzdisproportionierung Hexamminvanadin(+II)hexacarbonylvanadat(-) entsteht.

Die nach obiger Gleichung zu erwartende CO-Menge von 2 Mol/Mol $V(CO)_6$ wird jedoch bei keinem der durchgeführten Versuche gefunden; vielmehr werden stets, unabhängig von Temperatur und Reaktionsdauer nur ca. 1 Mol CO/Mol $V(CO)_6$ eliminiert. Das Defizit an CO erklärt sich aus einer Sekundärreaktion, bei der, wie bei den entsprechenden Reaktionen von $Mn_2(CO)_{10}$, $Co_2(CO)_8$ und $Co_4(CO)_{12}$ ein Teil des CO mit

9) W. Hieber, J. Peterhans und E. Winter, Chem.Ber. 94, 2572 (1961)

10) W. Hieber, E. Winter und E. Schubert, Chem.Ber. 95, 3070 (1962)

noch unverändertem Carbonyl nach



reagiert.

Aus dem, nach den Gl. (1) und (2) entstandenen Reaktionsgemisch, läßt sich $\text{NH}_4 [\text{V}(\text{CO})_6]$, das im übrigen mit der von Hieber und Mitarbeitern ⁹⁾ aus $\text{H} [\text{V}(\text{CO})_6]$ und wäßrigem NH_3 dargestellten Verbindung identisch ist, wegen seiner Löslichkeit in Diäthyläther leicht abtrennen, quantitativ bestimmen und als $[\text{Ni}(\text{phen})_3] [\text{V}(\text{CO})_6]_2$ charakterisieren.

Nimmt man den aus $[\text{V}(\text{NH}_3)_6] [\text{V}(\text{CO})_6]_2$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ bestehenden ätherunlöslichen Rückstand mit verdünnter KOH auf, so geht das anionische Vanadin als $\text{K} [\text{V}(\text{CO})_6]$ in Lösung, während das kationische Vanadin ungelöst, wahrscheinlich als basisches Oxid, zurückbleibt. Der ebenfalls in Lösung gegangene Harnstoff wird aus essigsaurer Lösung mit Xanthidrol als Dixanthylharnstoff gefällt.

Quantitative Bestimmungen haben nun ergeben, daß sich einerseits gemäß Gl. (1) $\text{V}_{\text{kation}} : \text{V}_{\text{anion}} = 1 : 2$ und andererseits gemäß Gl. (2) $\text{NH}_4 [\text{V}(\text{CO})_6] : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 2 : 1$ verhalten.

Da bei der Umsetzung von $\text{V}(\text{CO})_6$ mit flüssigem NH_3 kein H_2 auftritt und sich darüber hinaus $\text{NH}_4 [\text{V}(\text{CO})_6] : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 2 : 1$ verhalten, erfolgt keine Carbonylierung des NH_3 im Sinne der Gleichung,



wie sie von Behrens und Mitarbeitern ⁸⁾ bei der entsprechenden Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ nachgewiesen werden konnte.

Die beiden Teilvorgänge (Gl. 1 und Gl. 2), die sich bei der Reaktion von $V(CO)_6$ mit flüssigem NH_3 zwischen -30° und $+20^\circ$ abspielen, lassen sich durch eine genaue Vanadin- und CO-Bilanz erhärten, die in Tab. 1 wiedergegeben ist. Aus ihr geht insbesondere hervor, wie sich das im $V(CO)_6$ gebundene CO in den verschiedenen Reaktionsprodukten, nämlich $[V(NH_3)_6][V(CO)_6]_2$, $NH_4[V(CO)_6]$, und $CO(NH_2)_2$ bzw. im freigesetzten gasförmigen CO wiederfindet.

Tab. 1: Vanadin- und CO-Bilanz bei der Umsetzung von $V(CO)_6$ mit flüssigem NH_3

Einwaage	mMol bzw. mg-Ion	entspr. mMol CO
$V(CO)_6$	2,18	$2,18 \times 6 = 13,08$
gefunden		
$[V(NH_3)_6]^{2+}$	0,42	
$[V(CO)_6]^-$	0,88	$0,88 \times 6 = 5,28$
$NH_4[V(CO)_6]$	0,86	$0,86 \times 6 = 5,16$
$CO(NH_2)_2$	0,36	0,36
CO gasförmig	2,18	2,18
Gesamt-Vanadin	2,16	
Gesamt-CO		12,98

Es ergibt sich somit, daß sich 59,6 % des eingesetzten $V(CO)_6$ nach Gl. (1) und 39,4 % nach Gl. (2) umsetzen.

$[V(NH_3)_6][V(CO)_6]_2$ ist eine höchst unbeständige Verbindung, die sich bereits bei Zugabe anorganischer und organischer Lösungsmittel unter NH_3 -Entwicklung zersetzt. Daher ist es auch nicht möglich, das $[V(NH_3)_6]^{2+}$ -Kation mit großvolumigen Anionen, wie $[B(C_6H_5)_4]^-$, auszufällen. Setzt man dagegen $V(CO)_6$ mit Lösungen von KCN oder NH_4Cl in flüssigem NH_3 um, so liegt das zweiwertige Vanadin als schwerlösliches $K_4[V(CN)_6]$ bzw. $[V(NH_3)_6]Cl_2$ vor.

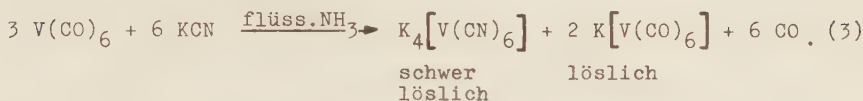
3.) Umsetzung von $V(CO)_6$ mit KCN in flüssigem NH_3

In verschiedenen Arbeitskreisen sind in den letzten Jahren die Reaktionsweisen von ein- und mehrkernigen Metallcarbonylen gegenüber Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 untersucht worden, wobei zwei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten zu unterscheiden sind:

- 1) Partielle Substitution von CO durch CN^- ohne Veränderung der Oxydationszahl des Metalls (Hexacarbonyle der Chromgruppe^{11,12}, $Co_2(CO)_8$ ¹³) und $Ni(CO)_4$ ¹⁴),
- 2) Valenzdisproportionierung unter Bildung von Cyanocarbonylmetallaten höherer Oxydationsstufen ($Mn_2(CO)_{10}$ ¹⁵).

-
- 11) H. Behrens und J. Vogl, Chem.Ber. 96, 2220 (1963)
 - 12) H. Behrens und J. Vogl, Dissertation TH München 1964
 - 13) W. Hieber und Chr. Bartenstein, Z.anorg.allg.Chem. 276, 12 (1954)
 - 14) R. Nast und H. Roos, Z.anorg.allg.Chem. 272, 242 (1953)
 - 15) H. Behrens und E. Ruyter, Dissertation Univers.Erlangen, 1966

Im Falle des $V(CO)_6$ erfolgt, wie beim $Mn_2(CO)_{10}$, Valenzdisproportionierung nach



Allerdings wird hierbei kein Cyanocarbonylvanadat(+II), sondern ausschließlich die reine Hexacyanoverbindung gebildet.

Wie bei der Umsetzung des $V(CO)_6$ mit flüssigem NH_3 allein, reagiert das nach Gl. (3) freigesetzte CO mit noch unverändert vorliegendem Carbonyl zu $NH_4[V(CO)_6]$ und Harnstoff, so daß nach beendeter Umsetzung $K_4[V(CN)_6]$, $K[V(CO)_6]$, $NH_4[V(CO)_6]$ und $CO(NH_2)_2$ nebeneinander vorliegen.

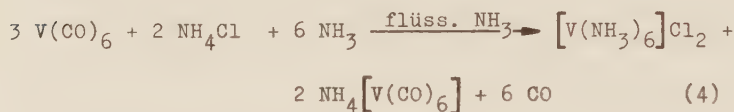
Bei der analytischen Aufarbeitung läßt sich das in flüssigem NH_3 schwer lösliche $K_4[V(CN)_6]$ von den übrigen Reaktionsprodukten leicht abtrennen. Das IR-Spektrum zeigt die gleiche C-N-Valenzschwingung bei 2068 cm^{-1} wie die nach Peters¹⁶⁾ aus VSO_4 und KCN in wässriger Lösung dargestellte Verbindung.

Auf Grund der $[V(CO)_6]^-$ - und $CO(NH_2)_2$ -Analysen läßt sich leicht nachweisen, daß sich einerseits $K_4[V(CN)_6]$ und $K[V(CO)_6]$ wie 1 : 2 verhalten und andererseits 75,4 % des eingesetzten $V(CO)_6$ im Sinne dieser Disproportionierung reagiert haben; demnach setzten sich die restlichen 23,8 % des $V(CO)_6$ nach Gl. (2) um.

16) E. Peters, Z. anorg.allg.Chem.38, 345 (1904)

4.) Umsetzung von $V(CO)_6$ mit NH_4Cl in flüssigem NH_3

Führt man die Reaktion von $V(CO)_6$ mit flüssigem NH_3 bei Anwesenheit von NH_4Cl durch, so erhält man bei Raumtemperatur unter CO-Entwicklung nach kurzer Zeit einen dunkelbraunen, kristallinen Niederschlag, der sich nach dem Abdampfen des NH_3 und mehrmaligem Waschen mit flüssigem NH_3 analytisch und IR-spektroskopisch als Hexamminvanadin(+II)-chlorid erweist; als Reduktionsprodukt dieser Disproportionierung entsteht gemäß Gl. (4) $NH_4[V(CO)_6]$:



Auch hier setzt sich ein Teil des eliminierten CO, wie bei den vorher beschriebenen Reaktionen mit flüssigem NH_3 allein bzw. mit KCN, mit unverändertem Carbonyl zu $NH_4[V(CO)_6]$ und Harnstoff um. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Reaktionsprodukte ergibt, daß sich 62,0 % des eingesetzten $V(CO)_6$ nach Gl. (4) und 37,0 % nach Gl. (2) umgesetzt haben.

$[V(NH_3)_6]Cl_2$ zerfällt bereits bei Raumtemperatur unter langsamer NH_3 -Abgabe, so daß die Verbindung nur in NH_3 -Atmosphäre beständig ist.

II) Umsetzungen von $V(CO)_6$ mit mehrzähligen Liganden der 5. Hauptgruppe

1.) Diskussion bisheriger Ergebnisse

Zu den fruchtbarsten Entwicklungen der letzten Jahre auf dem Gebiet der Komplexchemie niederer Oxydationsstufen gehören ohne Zweifel die Substitutionsreaktionen an verschiedenen ein- und mehrkernigen Metallcarbonylen. Im Hinblick auf die im Folgenden beschriebenen Umsetzungen mit $V(CO)_6$ erscheint es daher zweckmäßig, zunächst etwas näher auf die Bindungsverhältnisse im CO und in den Metall-Carbonylen einzugehen.

CO ist, ebenso wie CN^- und NO^+ , isoelektronisch mit N_2 und kann deshalb näherungsweise durch die gleichen Molekülorbitale beschrieben werden. Da jedoch CO, im Gegensatz zu N_2 , aus Atomen verschiedener Elektronegativität besteht, ist in der Lage der Molekularbahnen eine gewisse energetische Differenz zu berücksichtigen.

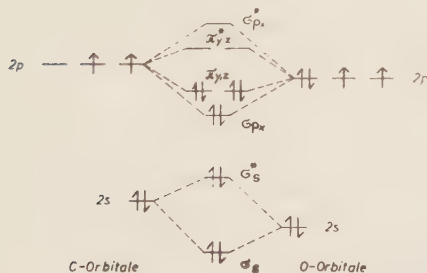


Abb. 1 Molekularbahnen des CO

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß sich für das CO eine Elektronenkonfiguration von $[KK(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_{yz})^4]$ ergibt, d.h. daß eine σ - und zwei π -Bindungen zwischen C und O vorliegen. Durch Hybridisierung der C 2s -C 2p_x und der O 2s -O 2p_x Atomorbitale erhält man im CO 3 besetzte σ -Molekülorbitale, von denen 2 durch die beiden freien Elektronenpaare am Kohlenstoff und am Sauerstoff besetzt sind. Dabei übertrifft das am C-Atom sitzende freie Elektronenpaar an Polarität die durch die größere Elektronegativität des Sauerstoffs hervorgerufene Asymmetrie der Elektronenteilung zwischen dem C- und O-Atom und erklärt somit die Elektronendonatoreigenschaften des CO. Da zur Stabilisierung niedervalenter Metallverbindungen allgemein solche Liganden geeignet sind, die sowohl Elektronendonator- als auch - unter Ausbildung einer sogenannten "Rückbindung (back-donation)" - Elektronenacceptoreigenschaften aufweisen, sind für die Metall (M) - CO-Bindung in den Metallcarbonylen ähnliche Verhältnisse zu erwarten. Röntgenographische Untersuchungen an Metallcarbonylen ergaben, daß die M-C-Abstände etwas kürzer sind, als für eine M-C-Einfachbindung zu erwarten wäre. Dies kann nur so erklärt werden, daß die schwache M-C- σ -Bindung, welche das einsame Elektronenpaar am sp-hybridisierten C-Atom mit dem Metall eingeht, durch eine zusätzliche M-C- π -Bindung verstärkt wird.

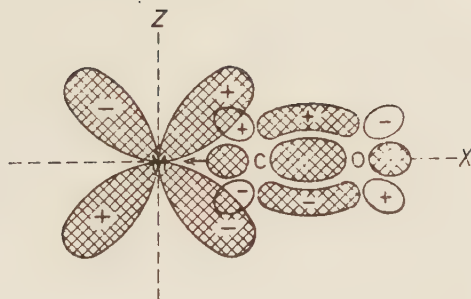
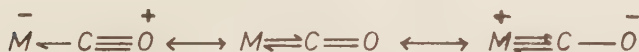


Abb.2 Metall-Kohlenstoff Rückbindung

In Abb. 2 ist die $d_{\pi p}\pi$ -Rückgabebindung von besetzten, nichtbindenden Metall-d-Orbitalen, in nicht aufgefüllte, antibindende π -Orbitale des CO dargestellt. Durch Auffüllung der antibindenden π -Zustände im CO nimmt der Bindungsgrad zwischen C und O entsprechend ab. Nach der Valenz-Bond-Schreibweise läßt sich dies wie folgt darstellen:



Ähnliche Bindungsverhältnisse liegen nun auch bei anderen ein-, zwei- und dreizähligen Liganden vor, die, wie das CO, in der Lage sind, Doppelbindungen mit dem Metall auszubilden, wie des CN^- -Anions, Amine, N-Heterocyclen und Phosphine.

Durch Ersatz des CO in Metallcarbonylen durch solche Liganden sind in den letzten Jahren eine Fülle von niedervalenten Metallkomplexen zugänglich gemacht worden. Welche Verbindungstypen bei diesen Reaktionen entstehen, ist einerseits von der Art und der Menge des Komplexbildners, andererseits von den Reaktionsbedingungen abhängig. So lassen sich z.B. in den Hexacarbonylen der Chromgruppe mit Mono (L)-, Di (D)- und Trisubstituenten (T) durch Ersatz von ein, zwei, drei, vier oder sechs Molekeln CO Verbindungen der allgemeinen Formeln $M(CO)_5L$, $M(CO)_4L_2$ bzw. $M(CO)_4D$, $M(CO)_3L_3$ bzw. $M(CO)_3T$, $M(CO)_2L_4$ bzw. $M(CO)_2(D)_2$ und MD_3 bzw. MT_2 darstellen. Im Gegensatz hierzu zeigt die Chemie des $V(CO)_6$ bei weitem nicht diese Vielfalt an Reaktionen und Verbindungstypen wie bei den Hexacarbonylen der Chromgruppe. Seit der Entdeckung des $V(CO)_6$ im Jahre 1959^{17,18)} sind nur wenige Substitutionsprodukte beschrieben worden, und zwar ausschließlich Tetracarbonylverbindungen des Typs $V(CO)_4L_2$ (L = einzähniger Ligand). Dies ist, wie eingangs schon erwähnt, darauf zurückzuführen, daß $V(CO)_6$, ähnlich wie $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe(CO)_5$ und $Co_2(CO)_8$, mit den meisten N-, P-, O- und S-Liganden bevorzugt Reaktionen unter Valenzdisproportionierung eingeht. Die große Tendenz des $V(CO)_6$ zur Valenzdisproportionierung zeigt sich nach Calderazzo und Mitarbeitern^{19,20)} in eindrucksvoller Weise auch bei den Reaktionen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen,

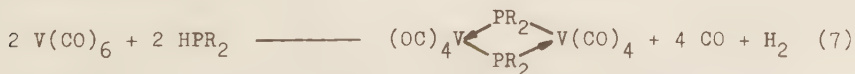
-
- 17) G. Natta, R. Ercoli, F. Calderazzo, A. Alberola, P. Corradini und G. Allegra, Rend. Acc. Naz. Lincei 27, 107 (1959)
 18) L.R. Pruett und J.E. Wyman, Chem. & Ind. 1960, 119
 19) F. Calderazzo, Inorg. Chem. 3, 1207 (1964)
 20) F. Calderazzo, Inorg. Chem. 3, 223 (1964)

Naphthalin (Ar), u.ä., bei denen sich Aryltetracarbonylvanadin(+I)-Kationen und Hexacarbonylvanadat(-I)-Anionen im Sinne der Gl. (6) bilden:



Substitutionsprodukte des V(CO)_6 konnten erstmalig von Hieber und Mitarbeitern⁹⁾, sowie von R.P.M. Werner²¹⁾ mit $\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ bzw. $\text{As(C}_6\text{H}_5)_3$ in unpolaren Lösungsmitteln erhalten werden. Unter Eliminierung von 2 Mol CO/Mol V(CO)_6 werden dabei monomere Tetracarbonylverbindungen gebildet; allerdings ließ sich $\text{V(CO)}_4[\text{As(C}_6\text{H}_5)_3]_2$ infolge seiner großen Zersetzlichkeit noch nicht rein darstellen. Weiterhin gelang es R.P.M. Werner²²⁾ aus $\text{V(CO)}_4[\text{P(C}_6\text{H}_5)_3]_2$ und NO die Nitrosylverbindung $\text{V(CO)}_4[\text{P(C}_6\text{H}_5)_3]\text{NO}$ zu isolieren. Auch die Existenz eines reinen Nitrosylcarbonyls des Vanadins der Zusammensetzung $\text{V(CO)}_5\text{NO}$ - dargestellt aus V(CO)_6 und NO bei tiefer Temperatur - konnte wahrscheinlich gemacht werden.

Außer diesen monomeren Verbindungen sind speziell von Hieber und Mitarbeitern²³⁾ aus V(CO)_6 und Phosphin bzw. Mono- und Diphenylphosphin auch zweikernige Typen mit P-Brücken zwischen den Vanadin-Atomen zugänglich gemacht worden, wobei außer 2 Mol CO/Mol V(CO)_6 auch noch $1/2$ Mol H_2 /Mol V(CO)_6 freigesetzt wird:



(R = C_6H_5 oder/und H)

21) R.P.M. Werner, Z.Naturforsch. 16b, 477 (1961)

22) R.P.M. Werner, Z.Naturforsch. 16b, 478 (1961)

23) W. Hieber und E. Winter, Chem.Ber. 97, 1037 (1964)

Weiterhin entstehen dimere Tetracarbonyl-Verbindungen mit $P(C_6H_5)_2$ -Brücken auch bei der Reaktion von $V(CO)_6$ mit Tetraphenyldiphosphin, $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2$, wobei die P-P-Bindung des Liganden aufgespalten wird²⁴⁾.

Schließlich erhielten Stiddard und Mitarbeiter²⁵⁾ mit o-Phenylbis(dimethylarsin) das ebenfalls zweikernige $\left\{V(CO)_4[o-C_6H_4(AsMe_2)]\right\}_2$.

Die bis jetzt bekannten Disproportionierungs- und Substitutionsprodukte des $V(CO)_6$ sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2: Reaktionsprodukte des $V(CO)_6$

Verbindungstyp	
$[V(B)_x][V(CO)_6]_2$ (x = 3, 4, 6)	B = bipy, phen, Anilin, Nitrile, Ketone, Aldehyde, Alkohole, Äther, $(C_6H_5)_3P=CH_2$, $(C_6H_5)_3P=NH$, $(C_6H_5)_3P=O$
$[V(CO)_4Ar][V(CO)_6]$	Ar = Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Naphthalin, Anisol, Durol
$V(CO)_4L_2$	L = $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $P(n-C_3H_7)_3$
$V(CO)_4L_1L_2$	$L_1 = P(C_6H_5)_3$; $L_2 = NO$
$[V(CO)_4(L)_2]_2$	L = $-PR_2$ (R = C_6H_5 oder/und H), $o-C_6H_4(AsMe_2)_2$

24) W. Hieber und E. Kumm, Chem.Ber. 97, 1037, (1964)

25) A.S. Kasenally, R.S. Nyholm, R.J.O'Brien und M.H.B.Stiddard, Nature 204, 871, (1964)

Es ist somit charakteristisch, daß sich vom $V(CO)_6$ nur sehr wenige Substitutionsprodukte, dagegen zahlreiche "Basenreaktionen" ableiten, was mit der bevorzugten Bildung des krypton-konfigurierten und mit $Cr(CO)_6$ isoelektronischen $[V(CO)_6]^-$ -Anion zusammenhängt. Bemerkenswert ist insbesondere aber, daß eine Substitution über die Tetracarbonylstufe hinaus bisher nicht gelungen ist.

In diesem Zusammenhang soll die Frage untersucht werden, wie weit es möglich ist, weitere Substitutionsprodukte des $V(CO)_6$ mit zwei- und dreizähligen Phosphor-Liganden darzustellen, bzw. ob hierbei mehr als 2 CO-Gruppen ersetzt werden können.

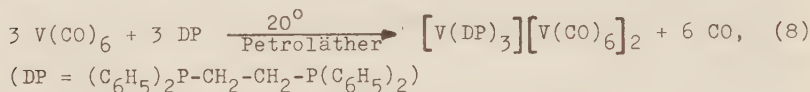
2.) Umsetzungen von $V(CO)_6$ mit 1,2-Bis(diphenylphosphin)-
äthan

Chatt und Watson²⁶⁾, sowie Nigam, Nyholm und Stiddard²⁷⁾ haben gezeigt, daß di- und tritertiäre Phosphine zu Substitutionsreaktionen an Metallcarbonylen in hervorragender Weise befähigt sind. Auf Grund ihrer, im Vergleich zu den N-Heterocyclen bipy und phen, geringeren Basizität sollten Liganden, wie 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan (DP), $(C_6H_5)_2P-CH_2-CH_2-P(C_6H_5)_2$, bzw. 1,1,1-Tris(diphenylphosphin-methylen)äthan (TP), $H_3C-C[CH_2-P(C_6H_5)_2]_3$, daher besonders geeignet sein, Di-, Tri- oder Tetracarbonylstufen des $V(CO)_6$ zu stabilisieren.

26) J. Chatt und H.R. Watson, J.chem.Soc.(London), 1961, 4980

27) H.L. Nigam, R. Nyholm und M.H.B. Stiddard, J.chem.Soc.
(London), 1965, 5346

Diesbezügliche Versuche haben bemerkenswerterweise ergeben, daß mit $V(CO)_6$ und $(C_6H_5)_2P-CH_2-CH_2-P(C_6H_5)_2$ - in stöchiometrischen Mengen bei Raumtemperatur in Benzol oder Petroläther umgesetzt - keine Substitution, sondern Valenzdisproportionierung im Sinne von Gl. (8) erfolgt,

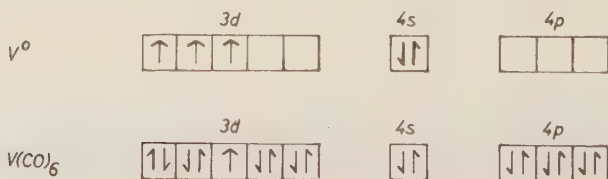


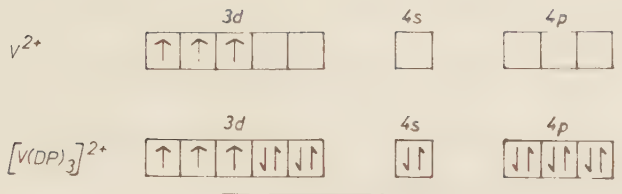
wobei genau 2 Mol CO/Mol $V(CO)_6$ freigesetzt werden.

$[V(DP)_3][V(CO)_6]_2$ fällt zunächst als rotes Öl an, das nach mehrstündigem Schütteln erstarrt und sich aus Dichlormethan/Petroläther umkristallisieren läßt.

Aus der Leitfähigkeit in Aceton und dem Paramagnetismus von $\mu_{eff} = 4.01$ B.M. (entsprechend 3 ungepaarten Elektronen) ergibt sich die ionogene Struktur dieser Verbindung. Da das $[V(CO)_6]^-$ -Anion bekanntlich diamagnetisch ist, ist der Paramagnetismus ausschließlich auf das Kation zurückzuführen.

Bei einem Substitutionsprodukt der Formel $V(CO)_4DP$, das die gleiche Bruttozusammensetzung wie $[V(DP)_3][V(CO)_6]_2$ aufweist, wäre nämlich der gleiche Paramagnetismus wie beim $V(CO)_6$ (ca. 1,78 B.M., entsprechend 1 ungepaarten Elektron) zu erwarten, wie aus dem folgenden Valenz-Bond-Schema ersichtlich ist:





Nachdem $[V(DP)_3][V(CO)_6]_2$ in polaren Lösungsmitteln leicht löslich ist, lassen sich verschiedene Fällungsreaktionen, z.B. mit $[Ni(phen)_3]Cl_2$ durchführen, wobei dunkelrotes $[Ni(phen)_3][V(CO)_6]_2$ gebildet wird.

Grundsätzlich anders verläuft die gleiche Reaktion, wenn man nicht bei Raumtemperatur, sondern bei 120° arbeitet. Bringt man nämlich $V(CO)_6$ und DP im genauen Molverhältnis 1.: 1 in Petroläther bei dieser Temperatur zur Reaktion, so entsteht in quantitativer Ausbeute dunkelgrünes $V(CO)_4DP$, das in großen, glänzenden Kristallblättchen anfällt. Es ist somit charakteristisch, daß sich $V(CO)_6$ und 1,2-Bis-(diphenylphosphinäthan) bei Raumtemperatur unter Valenzdisproportionierung, bei 120° dagegen unter Substitution, umsetzt, wobei in beiden Fällen 2 Mol CO/Mol $V(CO)_6$ eliminiert werden.

Die Eigenschaften von $V(CO)_4DP$ unterscheiden sich grundsätzlich von denjenigen des $[V(DP)_3][V(CO)_6]_2$, d.h. $V(CO)_4DP$ ist in Benzol, THF und Aceton mit braungrüner Farbe löslich und weist sowohl in Lösung als auch in festem Zustand einen Paramagnetismus von 2,23 bzw. 1,96 B.M. (entsprechend 1 ungepaarten Elektron) auf. Hieraus geht hervor, daß $V(CO)_4DP$

monomer gebaut ist, was insbesondere auch durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol bestätigt werden konnte. Entsprechend verhält sich die relativ luftempfindliche Verbindung in Aceton als Nichtelektrolyt. Aus dem IR-Spektrum folgt, wie später noch begründet wird, die oktaedrische Anordnung der Liganden (Abb. 4).

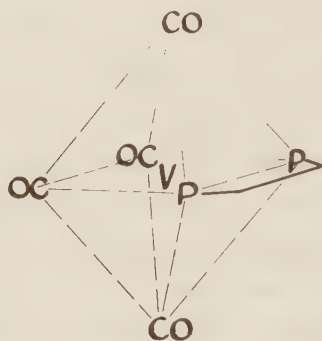
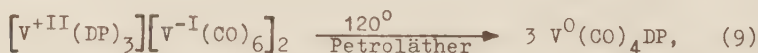


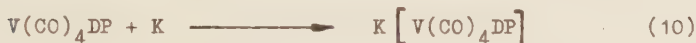
Abb. 4 Struktur von $V(CO)_4DP$

Von Interesse war weiterhin, ob sich das bei Raumtemperatur gebildete $[V(DP)_3][V(CO)_6]_2$ beim Erwärmen in Benzol oder Petroläther auf 120° zum monomeren $V(CO)_4DP$ umlagert. Diesbezügliche Versuche haben ergeben, daß $[V(DP)_3][V(CO)_6]_2$ im Sinne von Gl. 9 tatsächlich einer Symproportionierung gemäß,



unterliegt.

Bei der Einwirkung von 0,5 %igem Kaliumamalgam auf $V(CO)_4DP$ in THF erfolgt in glatter Reaktion gemäß Gl. (10),



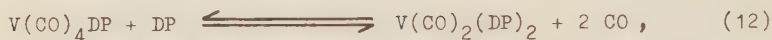
Reduktion zu $K[V(CO)_4DP]$. Damit konnte erstmalig ein Carbonylvanadat-Anion mit 4 CO-Gruppen zugänglich gemacht werden, nachdem es Hieber und Mitarbeitern⁹⁾ sowie R.P.M. Werner²¹⁾ früher bereits gelungen war, $Na[V(CO)_5P(C_6H_5)_3]$ in einer nicht geklärten Reaktion aus $V(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_2$ und Natriumamalgam zu erhalten. Das in orangefarbenen Nadeln kristallisierende, diamagnetische $K[V(CO)_4DP]$ enthält 2 Moleküle Kristall-THF, die sich auch im Hochvakuum bei 30° nicht entfernen lassen; oberhalb 40° erfolgt bereits Zersetzung. Die Verbindung zeigt erwartungsgemäß in Aceton und THF starke Leitfähigkeit; Lösungen in Methanol unterliegen unter langsamer H_2 -Entwicklung einer Oxydation zu $V(CO)_4DP$.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen gelang es schließlich, im $V(CO)_6$ nicht nur 2, sondern sogar 4 CO-Gruppen zu ersetzen, wenn man mit einem Überschuß an DP bei 120° in Petroläther arbeitet,



womit erstmalig im Dicarbonylderivat des $V(CO)_6$ erhalten werden konnte.

Entscheidend ist hierbei, daß das, entsprechend der Gleichgewichtsreaktion,



eliminierte CO ein- bis zweimal abgepumpt wird, da sonst Gemische aus $\text{V(CO)}_4\text{DP}$ und $\text{V(CO)}_2(\text{LP})_2$ entstehen.

Das in dunkelroten Nadeln kristallisierende $\text{V(CO)}_2(\text{DP})_2$ ist, wie aus kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol und aus der magnetischen Messung (gefunden $\mu_{\text{eff}} = 1,77 \text{ B.M.}$) hervorgeht, monomer gebaut. Da im IR-Spektrum nur eine CO-Valenzschwingung auftritt, stehen die beiden CO-Gruppen in trans-Position (Abb. 5).

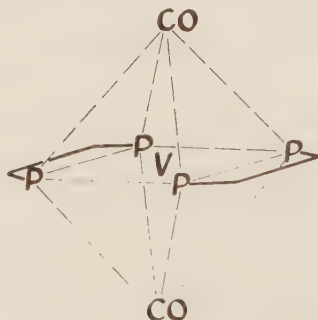


Abb. 5 Struktur von $\text{V(CO)}_2(\text{DP})_2$

Eine Umlagerung der trans- in die cis-Form, wie sie von

Chatt und Watson²⁶⁾ sowie von Behrens und Mitarbeitern²⁸⁾ im Fall des $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{DP})_2$ beim Erwärmen in Methanol bzw. in flüssigem NH_3 nachgewiesen wurde, konnte beim $\text{V}(\text{CO})_2(\text{DP})_2$ nicht beobachtet werden.

$\text{V}(\text{CO})_2(\text{DP})_2$ löst sich in Benzol, THF und Aceton mit tief-roter Farbe und zeigt hierin keine Leitfähigkeit; in Petroläther und Cyclohexan ist die Verbindung dagegen völlig unlöslich.

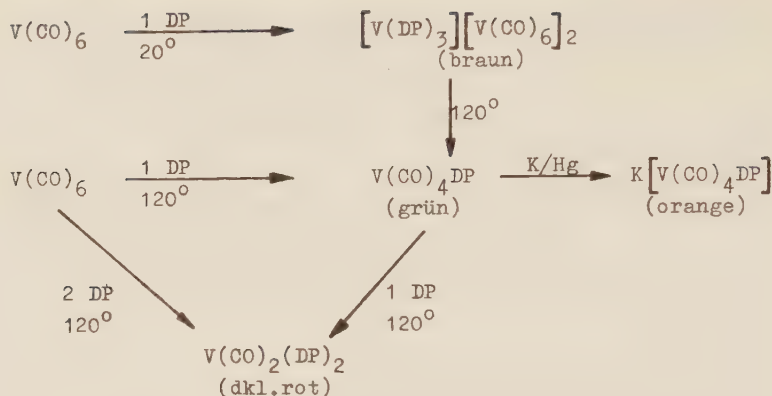
Im Gegensatz zum $\text{V}(\text{CO})_4\text{DP}$, das sich, wie oben dargelegt, durch Kaliumamalgam zu $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_4\text{DP}]$ reduzieren läßt, erfolgt mit $\text{V}(\text{CO})_2(\text{DP})_2$ keinerlei Reaktion, d.h. ein Dicarboxylvanadat(-I)-Anion der Zusammensetzung $[\text{V}(\text{CO})_2(\text{DP})_2]^-$ konnte bisher nicht erhalten werden.

Eine Totalsubstitution sämtlicher 6 CO Moleküle im $\text{V}(\text{CO})_6$ unter Bildung von $\text{V}(\text{DP})_3$ läßt sich selbst unter extremsten Bedingungen nicht herbeiführen, da oberhalb 150° völlige Zersetzung erfolgt.

Dies steht in Einklang mit Versuchen von Chatt und Watson²⁶⁾, die bei der Substitution des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit ditertiären Phosphinen und Arsinen ebenfalls nur die Dicarboxylstufen realisieren konnten.

Das Verhalten des $\text{V}(\text{CO})_6$ gegenüber 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan läßt sich durch das folgende Schema zusammenfassen:

28) H. Behrens, E. Lindner und J. Rosenfelder, Chem.Ber. 99, 2745 (1966)



3.) Umsetzung von V(CO)_6 mit 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethyl)äthan (TP)

Überträgt man die mit 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan beschriebenen Versuche auf den dreizähligen Liganden

1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethyl)äthan, $(\text{H}_3\text{C}-\text{C}[\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3)$, so fällt bei 110 bis 120° in Petroläther als Reaktionsmedium unter Eliminierung von genau 3 Mol CO/Mol V(CO)_6 gemäß Gl. (13),



schwerlösliches, gelbes, feinkristallines $\text{V(CO)}_3\text{TP}$ aus, das in Cyclohexan unlöslich, in Benzol und THF aber mit gelber Farbe löslich ist. Die Reaktion verläuft bei dieser Temperatur somit in analoger Weise wie mit dem zweizähligen Phosphorliganden, d.h. es erfolgt CO-Substitution durch TP, womit erstmalig ein Tricarbonylderivat des V(CO)_6 dargestellt werden konnte. Sein monomerer, oktaedrischer Bau (Abb. 6) geht, wie bei den diphosphinsubstituierten Verbindungen, $\text{V(CO)}_4\text{DP}$

und $V(CO)_2(DP)_2$, aus der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol, dem IR-Spektrum, der fehlenden Leitfähigkeit in Aceton und der magnetischen Messung hervor, die einen Paramagnetismus von 1,93 B.M. ergibt.

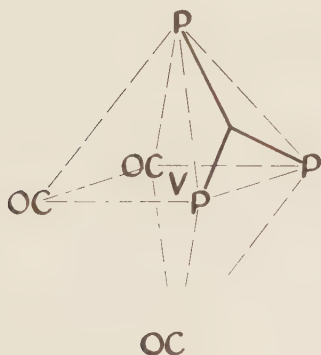


Abb. 6 Struktur von $V(CO)_3TP$

Während bei der Umsetzung von $V(CO)_6$ mit DP bei Raumtemperatur Valenzdisproportionierung zu $[V(DP)_3][V(CO)_6]_2$ erfolgt, erhält man mit TP keine einheitliche Verbindung. Vielmehr entsteht, wie aus der Gasanalyse und den IR-Spektren hervorgeht, ein aus $[V(TP)_2][V(CO)_6]_2$, $V(CO)_3TP$ und Nebenprodukten ungeklärter Zusammensetzung bestehendes Verbindungsgemisch, das sich nicht so ohne weiteres trennen läßt. Alle Versuche zur Reindarstellung von $[V(TP)_2][V(CO)_6]_2$ sind bisher ergebnislos verlaufen.

$V(CO)_3TP$ läßt sich, im Gegensatz zu $V(CO)_4DP$, mit Kalium-amalgam nicht reduzieren, da der Phosphor-Ligand hierbei zersetzt wird.

In Tab. 3 sind sämtliche aus $V(CO)_6$ und DP bzw. TP unter verschiedenen Reaktionsbedingungen dargestellten neuen Verbindungen zusammengestellt.

Tab. 3: Eigenschaften der Umsetzungsprodukte des $V(CO)_6$ mit di- und tertiären Phosphinen

	Farbe	Magnetismus in B.M.		leicht lösl. in	wenig lösl. in
		theor.	gef.		
$[V(DP)_3][V(CO)_6]_2$	rot- braun	3,87	4,01	CH_2Cl_2 THF Aceton	Benzol Petrol- äther
$V(CO)_4DP$	grün	1,73	1,96	Benzol THF Aceton	Petrol- äther Cyclohe- xan
$K[V(CO)_4DP]$	orange	0	0	THF Aceton	Benzol Wasser
$V(CO)_2(DP)_2$	dunkel- rot	1,73	1,77	Benzol THF	Cyclohe- xan Petrol- äther Methanol
$V(CO)_3TP$	gelb	1,73	1,93	THF Benzol	Cyclohexan Petroläther Methanol

III) Substitutionsversuche an $V(CO)_4DP$, $V(CO)_3TP$ und
 $V(CO)_2(DP)_2$

Während sich, wie einleitend dargelegt, eine größere Zahl von Arbeiten mit der Frage der Substituierbarkeit des CO im $V(CO)_6$ befaßt haben^{9,10,19-25}), ist das Verhalten von Substitutionsprodukten des $V(CO)_6$ gegenüber verschiedenen andersartigen Liganden bisher noch kaum untersucht worden.

Nachdem vor kurzem Behrens und Mitarbeiter²⁸⁾ nachweisen konnten, daß sich in den diphosphinsubstituierten Derivaten $M(CO)_4DP$ und $M(CO)_2(DP)_2$ ($M = Cr, Mo, W$), der Phosphinligand durch bipy, phen und CN^- ersetzen läßt, sollen solche Versuche nun auch auf die neuen Substitutionsprodukte des $V(CO)_6$, nämlich auf $V(CO)_4DP$, $V(CO)_3TP$ und $V(CO)_2(DP)_2$, ausgedehnt werden. Das Ziel dieser Untersuchungen soll der Klärung der Frage dienen, ob es möglich ist, in diesen Vanadin(0)-Komplexen unter relativ milden Temperaturbedingungen die P-Liganden durch die N-Heterocyclen bipy, phen und tripy oder durch CN^- zu ersetzen.

1.) Umsetzungen von $V(CO)_4DP$, $V(CO)_3TP$ und $V(CO)_2(DP)_2$
mit bipy, phen und tripy

Wie diesbezügliche Versuche in Benzol, THF, Cyclohexan und flüssigem NH_3 mit bipy, phen und tripy ergeben haben, verlaufen solche Umsetzungen jedoch ganz anders als erwartet. Während bis 60° auch bei einem starken Überschuß der genannten Liganden keine Reaktion zu beobachten ist, erfolgt zwischen 120 und 140° in allen Fällen nicht nur Ersatz der

P-Liganden, sondern unter Bildung der bereits von Herzog und Mitarbeitern^{29,30,31)} bzw. von Behrens und Mitarbeitern^{32,33)} auf anderen Wegen dargestellten Vanadin(0)-Komplexe, $V(bipy)_3$, $V(phen)_3$ und $V(tripy)_2$ auch Eliminierung sämtlicher CO-Gruppen:



Die Umsetzungen von $V(CO)_3TP$ und $V(CO)_2(DP)_2$ verlaufen quantitativ, dagegen liegen im Falle des $V(CO)_4DP$ die Ausbeuten an $V(bipy)_3$, $V(phen)_3$ und $V(tripy)_2$ nur bei 60 - 80 %. Auch wenn man die Ausgangsverbindungen und die betreffenden N-Liganden im entsprechenden Molverhältnis umsetzt, ist es nicht möglich, eine alleinige Substitution der Phosphin-Liganden zu verwirklichen.

Die IR-Spektren, die im Bereich von $2000 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ keine C-O-Valenzschwingung mehr aufweisen, zeigen wie die von Herzog, bzw. Behrens und Mitarbeitern dargestellten Verbindungen einen Paramagnetismus, der 1 ungepaarten Elektron entspricht.

Bemerkenswerterweise setzt sich speziell $V(CO)_4DP$ mit bipy und phen zwischen 60 und 80° im wesentlichen unter Valenzdisproportionierung um, wenn ein starker Überschuß an

29) S. Herzog, Z.anorg.allg.Chem. 294, 160 (1958)

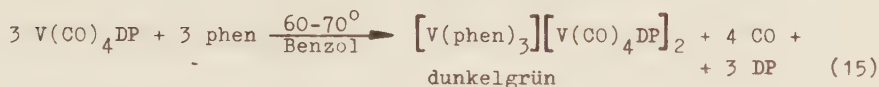
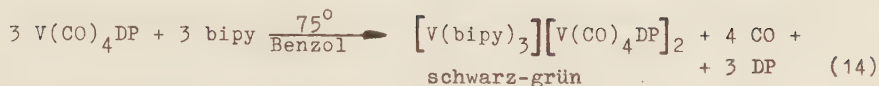
30) S. Herzog und U. Grimm, Z.Chem. 4, 32 (1964)

31) S. Herzog und H. Aul, Z.Chem. 6, 344, (1966)

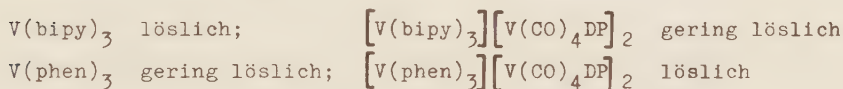
32) H. Behrens und H. Licht, unveröffentl. Ergebnisse (1964)

33) H. Behrens, H. Brandl und K. Lutz, Z.Naturforsch. 1966, im Erscheinen

N-Liganden vermieden wird:



Eine Abtrennung des gleichzeitig gebildeten V(bipy)_3 bzw. V(phen)_3 läßt sich infolge der verschiedenen Löslichkeit in Benzol leicht bewerkstelligen:



Von entscheidender Bedeutung für die Bildung der beiden Komplexe $[\text{V(bipy)}_3][\text{V(CO)}_4\text{DP}]_2$ und $[\text{V(phen)}_3][\text{V(CO)}_4\text{DP}]_2$, die einen, dem Vanadin(+II) entsprechenden Paramagnetismus von 3 ungepaarten Elektronen aufweisen und sich in Aceton als starke Elektrolyte verhalten, ist die genaue Einhaltung der Reaktionstemperatur; selbst mit einem Unterschuß an bipy bzw. phen erhält man bei wenig erhöhter Temperatur bevorzugt Substitution zu V(bipy)_3 und V(phen)_3 , wobei eine deutliche Zunahme der Bildungstendenz von V(phen)_3 gegenüber V(bipy)_3 beobachtet wird. Noch ausgeprägter macht sich diese Abstufung bei der Umsetzung mit tripy bemerkbar, bei der sich auch bei milden Temperaturbedingungen nur noch V(tripy)_2 , aber kein $[\text{V(tripy)}_2][\text{V(CO)}_4\text{DP}]_2$, isolieren läßt.

Im übrigen entsteht $[V(bipy)_3][V(CO)_4DP]_2$ auch bei der Umsetzung einer Lösung von $K[V(CO)_4DP]$ in Aceton mit einer solchen von $[V(bipy)_3]J_2$ in Wasser.

Die IR-Spektren von $[V(bipy)_3][V(CO)_4DP]_2$ und $[V(phen)_3][V(CO)_4DP]_2$ zeigen die erwarteten, langwellig verschobenen C-O-Valenzfrequenzen, die für anionische CO-Komplexe charakteristisch sind und mit denjenigen des $K[V(CO)_4DP]$, das bei der Reduktion von $V(CO)_4DP$ mit Kaliumamalgam gebildet wird, übereinstimmen.

Mit der Darstellung von $[V(bipy)_3][V(CO)_4DP]_2$ und $[V(phen)_3][V(CO)_4DP]_2$ konnte erstmalig gezeigt werden, daß nicht nur $V(CO)_6$, sondern auch dessen Substitutionsprodukte der Disproportionierung unterliegen können, wobei ein gemischtes Tetracarbonylvanadat-Anion gebildet wird.

2.) Umsetzungen von $V(CO)_4DP$, $V(CO)_3TP$ und $V(CO)_2(DP)_2$ mit KCN in flüssigem NH_3

Während bei den Umsetzungen von $M(CO)_4DP$ bzw. $M(CO)_2(DP)_2$ ($M = Cr, Mo, W$) mit Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 unter Eliminierung des Phosphin-Liganden Cyanocarbonylmetallate(0) der genannten Metalle vom Typ $K_2[M(CO)_4(CN)_2]$ bzw. $K_4[M(CO)_2(CN)_4]$ gebildet werden²⁸⁾, waren entsprechende Versuche mit $V(CO)_4DP$ und $V(CO)_3TP$ und $V(CO)_2(DP)_2$ erfolglos, da hierbei keine definierten Verbindungen isoliert werden können. Eine Darstellung von Cyanocarbonylvanadate(0) ist

somit auf diesem Wege nicht möglich. Da die gelben bis ockerfarbenen Reaktionsprodukte im IR-Spektrum eine starke C-N-Valenzschwingung bei 2069 cm^{-1} aufweisen, dürften die entstehenden Verbindungsgemische in allen Fällen $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_6]$ enthalten.

IV) Umsetzungen von $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$ mit N- und P-Liganden
sowie mit KCN

Während sich zahlreiche Arbeiten mit Substitutionsreaktionen an ein- und mehrkernigen Metallcarbonylen und an kationischen CO-Komplexen, speziell des Mangans und Rheniums, befaßt haben, war es bisher nicht möglich, CO-Gruppen in Carbonylmetallaten negativer Oxydationsstufen ohne Veränderung der Oxydationszahl durch andere Liganden zu ersetzen.

Erst in jüngster Zeit gelang es Booth und Haszeldine³⁴⁾ im $\text{HMn}(\text{CO})_5$ ein bzw. zwei CO-Gruppen durch Phosphin-Liganden, wie $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ oder DP, zu substituieren und auf diese Weise gemischte Mangancarbonylhydride der Zusammensetzung $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bzw. $\text{HMn}(\text{CO})_3\text{DP}$ darzustellen.

Nachdem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bekanntlich Substitutionsreaktionen in besonderem Maße zugänglich ist, lag es nahe, die oben beschriebenen Reaktionen am $\text{V}(\text{CO})_6$ und dessen Substitutionsprodukten mit DP sowie den N-Heterocyclen bipy, phen und tripy auch auf das mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ isoelektronische $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$ auszudehnen.

34) B.L. Booth und R.N. Haszeldine, J.chem.Soc. (London) 1966, 157

Bemerkenswerterweise werden bei der Reaktion von $K[V(CO)_6]$ mit 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan in flüssigem NH_3 bei 120° 2 CO-Moleküle durch den Phosphin-Liganden gemäß Gl. (16),



ersetzt. Allerdings sind die Ausbeuten an orangefarbenem $K[V(CO)_4DP]$ nach 10 - 20 tägiger Reaktionszeit nur gering. Die Verbindung erweist sich auf Grund ihrer analytischen Zusammensetzung, ihres IR-Spektrums, ihres magnetischen Verhaltens und den sonstigen Eigenschaften als identisch mit der gleichen Verbindung, die man bei der Reduktion von $V(CO)_4DP$ mit Kaliumamalgam erhält.

Bei der Umsetzung von $K[V(CO)_6]$ mit den N-Heterocyclen bipy, phen und tripy in flüssigem NH_3 bei 120° gelingt zwar die Totalsubstitution sämtlicher 6 CO-Gruppen; hierbei werden jedoch nicht die kryptonkonfigurierten Verbindungen $K[V(bipy)_3]$, $K[V(phen)_3]$ bzw. $K[V(tripy)_2]$ gebildet, sondern es erfolgt nach 3 - 4 wöchentlicher Reaktionszeit quantitative Oxydation zu den bereits oben beschriebenen, paramagnetischen, tiefgefärbten Vanadin(O)komplexen, $V(bipy)_3$, $V(phen)_3$ und $V(tripy)_2$ ²⁹⁻³³).

Allerdings wird die zu erwartende CO-Menge von 6 Mol/Mol $K[V(CO)_6]$ bei keinem Versuch auch nur annähernd gefunden, was auf Sekundärreaktionen zurückzuführen ist, die mit der Oxydation des Vanadin(-I) zu Vanadin(O) zusammenhängen dürften.

Dagegen ist es nicht möglich, aus $K[V(CO)_6]$ und KCN in flüssigem NH_3 bei verschiedenen Temperaturen Cyanocarbonylvanadat(-I)-Komplexe der Zusammensetzung $K_{n+1}[V(CO)_{6-n}(CN)_n]$ ($n = 1, 2, 3, 4$) zu erhalten, die mit den Cyanocarbonylmetallaten des Chroms, Molybdäns und Wolframs, $K_n[M(CO)_{6-n}(CN)_n]$, isoelektronisch sind. Bei allen Versuchen wird hierbei im wesentlichen $K_4[V(CN)_6]$ gebildet.

Diskussion der IR-Spektren

1.) IR-Spektren von $[V(NH_3)_6]Cl_2$ und $K_4[V(CN)_6]$

Das IR-Spektrum des $[V(NH_3)_6]Cl_2$ (fest/KBr) läßt sich, obwohl dem $[V(NH_3)_6]^{2+}$ -Kation die Symmetrie der Punktgruppe O_h zukommt, auch vereinfacht an der Baugruppe V - NH_3 (Punktgruppe C_{3v}) diskutieren. Dementsprechend sind 6 IR-aktive Grundschrwingungen der Rassen $3A_1 + 3E$ zu erwarten, die sich im Spektrum des genannten Kations zuordnen lassen^{35,36)} und in Tab. 7 zusammengestellt sind:

Tab.7: IR-Absorptionen des $[V(NH_3)_6]Cl_2$ in cm^{-1}

3310 sst	3205 st	1605 m, b	1243 st	713 m	429 s 390 s 386 sch
$\nu_{as} NH_3(E)$	$\nu_s NH_3(A_1)$	$\delta_{as} NH_3(E)$	$\delta_s NH_3(A_1)$	$\rho_r NH_3(E)$	$\nu_{V-N}(A_1)$

Da die IR-aktive V-N-Valenzschwingung eigentlich der Rasse F_{1u} (Punktgruppe O_h) angehört, wird verständlich, weshalb diese infolge eines Kristalleffektes dreimal aufspaltet. Die relativ langwellige Lage der ν_{V-N} deutet darauf hin, daß die V-N-Bindung sehr schwach ist; dies steht im Einklang mit der beschriebenen Unbeständigkeit des $[V(NH_3)_6]Cl_2$.

Das schon lange bekannte $K_4[V(CN)_6]$ ¹⁶⁾ zeigt im IR-Spektrum

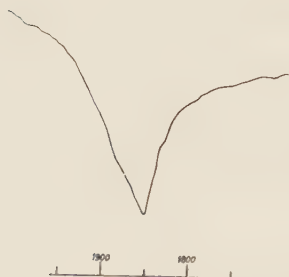
35) D.B. Powell und N. Sheppard, J.chem.Soc.(London) 1956, 3108

36) T. Shimanouchi und J. Nakagawa, Spectrochim.Acta 18, 89 (1962)

entsprechend der O_h -Symmetrie nur eine C-N-Valenzschwingung bei 2076 sst (T_{1u} ; fest/KBr). Damit ist die oktaedrische Anordnung der 6 CN^- -Liganden um das Vanadin gesichert.

2.) IR-Spektrum des $[V(DP)_3][V(CO)_6]_2$

Das bei der Umsetzung von $V(CO)_6$ mit DP bei 20° gebildete $[V(DP)_3][V(CO)_6]_2$ ist durch das Auftreten von zwei scharfen Absorptionen charakterisiert. Die kurzwellige und intensive breite Bande bei 1855 cm^{-1} (Abb.7), bei der es sich um eine



dreifach entartete C-O-Valenzschwingung der Rasse T_{1u} handelt, sowie die ebenfalls dreifach entartete V-C-O-Deformationsschwingung bei $654\text{ m}(T_{1u})$, weisen auf das Vorliegen des $[V(CO)_6]^-$ -Anions hin (Punktgruppe O_h). Gegenüber dem neutralen $V(CO)_6$ ist die C-O-Valenzschwingung im $[V(CO)_6]^-$

Abb. 7 C-O-Valenzschwingung von $[V(DP)_3][V(CO)_6]_2$

wegen der negativen Aufladung des Vanadins nach längeren Wellen verschoben.

3.) IR-Spektren der Tetracarbonylvanadin-Derivate

Im $V(CO)_4DP$ können die CO-Gruppen quadratisch planar um das Vanadin (Punktgruppe D_{4h})⁹⁾ oder in cis-trans-Stellung zueinander (Punktgruppe C_{2v}) angeordnet sein. Beide Formen lassen

sich auf Grund ihrer IR-Spektren leicht voneinander unterscheiden; während im ersten Fall nur eine CO-Schwingung IR-aktiv ist (E_u), müssen bei Annahme einer C_{2v} -Struktur vier C-O-Banden ($2A_1 + B_1 + B_2$) erscheinen. Da nun tatsächlich 4 Absorptionen im Bereich endständiger CO-Gruppen auftreten (Abb. 8), besitzt die Verbindung eindeutig C_{2v} -

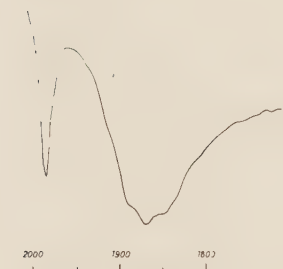


Abb. 8 C-O-Valenzschwingungen von $V(CO)_4DP$

Struktur (1985 m-st, 1888 sch, 1870 sst, 1847 st, sch; fest/KBr.) Infolge der geringen π -Acceptor-eigenschaften des Phosphinliganden liegen die Frequenzen entsprechend niedrig, da die negative Ladung des Vanadins an die 4 CO-Moleküle weitergegeben wird, sodaß von den beiden möglichen mesomeren Grenzformeln,



wohl der zweiten (b) das größere Gewicht zukommt. Bei der Bande mit der höchsten Frequenz (1985 cm^{-1}) handelt es sich um die symmetrische A_1 -Schwingung der zu einander in trans-Stellung befindlichen CO-Gruppen, da die gleichzeitige Streckung der C-O-Bindungen entsprechend mehr Energie erfordert.

Das im $K[V(CO)_4DP]$ und $[V(bipy)_3][V(CO)_4DP]_2$ bzw. $[V(phen)_3][V(CO)_4DP]_2$ auftretende Anion $[V(CO)_4DP]^-$ zeigt ein dem $V(CO)_4DP$ analoges Spektrum, mit dem Unterschied, daß die C-O-Frequenzen infolge der negativen Ladung des Vanadins niedriger

als diejenigen des $V(CO)_4DP$ liegen (Abb. 9 und 10).

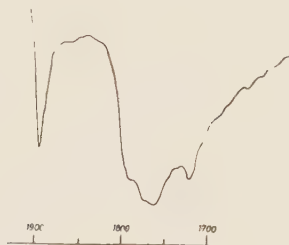


Abb. 9 C-O-Valenzschwingungen von $K[V(CO)_4DP]$

Abb. 10 C-O-Valenzschwingungen von $[V(CO)_4DP]_2$

Somit kann für das $[V(CO)_4DP]^-$ -Anion der gleiche Bau wie für das neutrale $V(CO)_4DP$, nämlich C_{2v} -Symmetrie angenommen werden.

4.) IR-Spektrum des $V(CO)_2(DP)_2$

Da im Spektrum des $V(CO)_2(DP)_2$ nur eine intensive Absorption im Bereich endständiger CO-Gruppen erscheint (Abb. 11), befinden sich die CO-Moleküle in trans-Position ($\nu_{C-O} = 1742$ sst

(A_{2u}), Punktgruppe D_{4h} ; Lsg. in CH_2Cl_2). Bei cis-Konfiguration müßte man nämlich zwei C-O-Banden, entsprechend einer symmetrischen (A_1) und einer asymmetrischen (B_2) C-O-Valenzschwingung, erwarten.



Abb. 11 C-O-Valenzschwingungen von $V(CO)_2(DP)_2$



5.) IR-Spektrum des $V(CO)_3TP$

Im $V(CO)_3TP$ befinden sich die drei CO-Gruppen in cis-Stellung, da im IR-Spektrum nur zwei C-O-Absorptionen erscheinen (Abb. 12), wobei die intensitätsschwächere Bande der



symmetrischen A_1 -Schwingung und die längerwellige, intensitätsstarke und sehr breite Absorption der entarteten Schwingung zuzuordnen ist. (1914 st (A_1), 1805 st, b (E); Punktgruppe C_{3v} ; Lsg. in CH_2Cl_2). Bei 450 s, 693,5 m und 1087 s-m cm^{-1} (fest/KBr) erscheinen außerdem die charakteristi-

Abb. 12 C-O-Valenzschwingungen von $V(CO)_3TP$

schen ν_3 -, ν_2 - und ν_1 -P-C-Schwingungen.

Experimenteller Teil

I) Arbeitsmethodik

Sämtliche Arbeiten müssen unter peinlichstem Ausschluß von Luftsauerstoff in sorgfältig gereinigter Stickstoff-atmosphäre ausgeführt werden. Die Feinreinigung des Schutzgases erfolgt mit Hilfe einer CrSO_4 -Lösung, die Trocknung durch konz. H_2SO_4 , KOH und P_2O_5 . Bei der Durchführung der Umsetzung, speziell in flüssigem NH_3 , verfährt man nach der bereits früher ausführlich beschriebenen Methodik.^{37,38,39)} Als Reaktionsgefäße werden vornehmlich Einschlußrohre oder Schlenkrohre mit seitlich angesetztem Hahn verwendet.

Die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen werden mit einem Beckmann IR 7-Doppelstrahl-Infrarot-Spektralfotometer mit NaCl- und CsJ-Austauschoptik aufgenommen. Freigesetzte Gase werden an einer Geissler-Pumpe nach Töpler abgepumpt und mit einem Gaschromatographen der Firma Perkin-Elmer, Modell F6, analysiert.

Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgt kryoskopisch in Benzol, die Leitfähigkeiten werden mit einem Konduktoskop der Firma Lautenschlager, München, ermittelt. Die magnetischen Messungen werden entweder nach Gouy⁴⁰⁾ bzw. nach der NMR-Methode durchgeführt⁴¹⁾.

37) H. Behrens und R. Weber, Z.anorg.allg.Chem. 291, 122 (1957)

38) H. Behrens und W. Haag, Chem.Ber. 94, 312, (1959)

39) W. Haag, Dissertation, TH München 1960

40) W. Klemm, Magnetochemie, Leipzig 1936

41) H.P. Fritz und K. E. Schwarzhaus, J.organometal.Chem. 1, 208 (1964)

Zur Vanadinanalyse werden die Verbindungen mit Perhydrol/ H_2SO_4 aufgeschlossen, mit SO_2 zu Vanadin(+IV) reduziert, der Überschuß an SO_2 unter Durchleiten von CO_2 verköcht und dann mit $n/10 \text{ KMnO}_4$ titriert. Vor der Phosphor-Bestimmung als Molybdätophosphat ist ein Aufschluß der Verbindungen mit Na_2O_2 und Äthylenglykol nach Wurtzschmitt⁴²⁾ unerlässlich; gebildetes Vanadat(+V) wird vorher mit Weinsäure zu Vanadyl(+IV) reduziert. Kohlenstoff und Wasserstoff werden durch Elementaranalyse, Stickstoff durch Elementaranalyse oder nach Kjeldahl bestimmt.

II) Darstellung der Ausgangssubstanzen

Das für die Versuche benötigte $\text{V}(\text{CO})_6$ wird nach einer Vorschrift von Calderazzo und Mitarbeitern⁴³⁾ durch Hochdrucksynthese aus wasserfreiem VCl_3 , Mg-Zn-Gemisch und CO in Pyridin als Lösungsmittel dargestellt.

$\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$ erhält man in bequemer Weise durch Umsetzung der hierbei primär anfallenden Lösung von $\text{H}[\text{V}(\text{CO})_6]$ mit verdünnter, N_2 -gesättigter KOH; nach dem Umkristallisieren aus THF wird die Reinheit der Verbindung IR-spektroskopisch kontrolliert.

Die Darstellung des Tripyridyl (2, 2', 2'') erfolgt, ausgehend von der 2-Picolinsäure, in einer mehrstufigen Reaktion⁴⁴⁾; die Prüfung auf Reinheit erfolgt nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan durch seinen Schmelzpunkt.

42) B. Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950)

43) F. Calderazzo, R. Ercoli und A. Alberola, J. Amer. chem. Soc. 82, 2966 (1960)

44) F.M. Case und W.A. Butte, J. org. Chem. 26, 4415 (1961)

1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethylen)äthan werden nach den Vorschriften von Chatt und Mitarbeitern⁴⁵⁾ aus $\text{Na}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ und $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ bzw. $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ erhalten.

III) Das Verhalten von $\text{V}(\text{CO})_6$ im Ammonosystem

1.) Umsetzung von $\text{V}(\text{CO})_6$ mit flüssigem NH_3

a) Abtrennung und Charakterisierung von $\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$

610 mg $\text{V}(\text{CO})_6$ (2,78 mMol) werden mit ca. 40 ml flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Unter stürmischer Gasentwicklung verläuft die Umsetzung innerhalb weniger Minuten quantitativ unter Bildung einer gelbbraunen Lösung, in der die Reaktionsprodukte $[\text{V}(\text{NH}_3)_6][\text{V}(\text{CO})_6]_2$, $\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ enthalten sind.

Gasanalyse: 66,5 ml CO (2,96 mMol), entspr. 1,06 Mol CO/Mol $\text{V}(\text{CO})_6$.

Der nach dem Abdampfen des flüssigen NH_3 verbleibende Rückstand wird mit Diäthyläther extrahiert, wobei nur $\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$ in Lösung geht; das aus wenig THF umkristallisiert und analysiert wird.

$\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$ (237,06)	Ber.: V 21,49	C 30,40	N 5,91
	Gef.: V 21,19	C 30,07	N 5,46

45) J. Chatt und H.R. Watson, J.chem.Soc. (London), 1962, 1490

Beim Versetzen einer Lösung von $\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$ in THF mit einer solchen von $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ in H_2O wird dunkelrotes, in feinen Nadeln kristallisierendes $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ analysenrein ausgefällt.



Ber.: Ni 5,66 V 9,82 C 55,57 N 8,10

Gef.: Ni 5,53 V 9,67 C 55,76 N 8,52

b) Quantitative Untersuchung der Reaktion

478 mg $\text{V}(\text{CO})_6$ (2,18 mmol) werden mit ca. 30 ml flüssigem NH_3 umgesetzt und das freigesetzte CO abgepumpt. Nach dem Abdampfen des NH_3 wird nach der oben beschriebenen Methode das entstandene $\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$ abgetrennt und quantitativ bestimmt. Da eine direkte Analyse von $[\text{V}(\text{NH}_3)_6][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ infolge Zersetzlichkeit nicht möglich ist, bestimmt man zweckmäßigerweise das Verhältnis von $\text{V}_{\text{kation.}}$: $\text{V}_{\text{anion.}}$. Hierzu wird der ätherunlösliche Rückstand mit 2 n KOH aufgenommen, wobei der anionische Anteil des Vanadins als $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$ zusammen mit dem Harnstoff in Lösung geht, während das kationisch vorliegende Vanadin in Form basischer Oxide ungelöst zurückbleibt. Letztere werden in verd. H_2SO_4 gelöst und das Vanadin in der beschriebenen Weise titrimetrisch bestimmt. Das Filtrat wird mit verd. Essigsäure angesäuert, $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$ mit $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ als $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ und anschließend der Harnstoff mit Xanthidrol als Dixanthylharnstoff ausgefällt.

Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4: Quantitative Angaben über die bei der Reaktion von $V(CO)_6$ mit flüssigem NH_3 gebildeten Reaktionsprodukte

$NH_4[V(CO)_6]$		$[V(NH_3)_6][V(CO)_6]_2$				$CO(NH_2)_2$		CO	
mg V	mMol	$[V(NH_3)_6]^{2+}$		$[V(CO)_6]^-$		mg	mMol	ml	mMol
43,8	0,86	mg V	mg-Ion	mg $[Ni(phen)_3][V(CO)_6]_2$	mg-Ion	21,6	0,36	48,8	2,18
		21,4	0,42	456,4	0,88				

Diskussion der Ergebnisse: Von den eingesetzten 2,18 mMol $V(CO)_6$ haben sich 59,6 % zu $[V(NH_3)_6][V(CO)_6]_2$ und 39,4 % zu $NH_4[V(CO)_6]$ umgesetzt.

Die Bestimmung von $V_{kation.}$: $V_{anion.}$ im $[V(NH_3)_6][V(CO)_6]_2$ ergibt ein Verhältnis von 1 : 2,09 (theoret. 1 : 2). Nach Gl. (2) entspricht 1 Mol $NH_4[V(CO)_6]$ 0,5 Mol $CO(NH_2)_2$; demnach wären auf Grund der gefundenen 0,86 mMol $NH_4[V(CO)_6]$ 0,43 mMol $CO(NH_2)_2$ zu erwarten. Gef.: 0,36 mMol, entspr. dem Verhältnis $NH_4[V(CO)_6] : CO(NH_2)_2 = 0,86 : 0,36 = 1 : 0,42$ (theoret. 1 : 0,5). Die in Tab. 4 aufgestellte CO- und Vanadinbilanz basiert auf den oben aufgeführten Analyseergebnissen.

2.) Umsetzung von $V(CO)_6$ mit KCN in flüssigem NH_3

a) Abtrennung von $K_4[V(CN)_6]$

398 mg $V(CO)_6$ (1,81 mmol) werden mit 1 g KCN (15,3 mmol) in ca. 40 ml flüssigem NH_3 umgesetzt. Unter kräftiger Gasentwicklung entsteht ein ockerfarbener Niederschlag, während die überstehende Lösung hellgelb gefärbt ist.

Gasanalyse: 64,1 ml CO (2,86 mmol), entspr. 1,58 Mol CO/Mol $V(CO)_6$. Nach dem Abdampfen des flüssigen NH_3 wird das anfallende Reaktionsgemisch, bestehend aus $K_4[V(CN)_6]$, $K[V(CO)_6]$, $NH_4[V(CO)_6]$ und $CO(NH_2)_2$, mehrmals mit flüssigem NH_3 gewaschen, wobei das schwer lösliche $K_4[V(CN)_6]$ zurückbleibt, das IR-spektroskopisch und analytisch identifiziert wird.

$K_4[V(CN)_6]$ (363,46)

Ber.: K 43,03	V 14,02	C 19,83	N 23,12
Gef.: K 42,93	V 13,90	C 19,29	N 22,84

b) Quantitative Untersuchung der Reaktion

In einem weiteren Versuch werden 972 mg $V(CO)_6$ (4,44 mmol) mit 2,5 g KCN (38,4 mmol) in ca. 90 ml flüssigem NH_3 zur Reaktion gebracht. Nach dem Abpumpen des freigesetzten CO wird, wie oben beschrieben, aufgearbeitet und das abgetrennte $K_4[V(CN)_6]$ durch eine Vanadinanalyse quantitativ bestimmt. Aus dem Filtrat wird das flüssige NH_3 abgedampft und der Rückstand, der aus $K[V(CO)_6]$, $NH_4[V(CO)_6]$, $CO(NH_2)_2$ und KCN be-

steht, in Methanol aufgenommen, wobei das überschüssige, schwer lösliche KCN zurückbleibt. $K[V(CO)_6]$ und $NH_4[V(CO)_6]$ werden gemeinsam mit einer wäßrigen Lösung von $[Ni(phen)_3]Cl_2$ als $[Ni(phen)_3][V(CO)_6]_2$ ausgefällt und direkt ausgewogen. Das eingeeengte Filtrat wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert und der Harnstoff mit einer methanolischen Lösung von Xanthydrol als Dixanthyhlarnstoff quantitativ bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5: Quantitative Angaben über die Reaktion von $V(CO)_6$ mit KCN in flüssigem NH_3

$K_4[V(CN)_6]$		$[V(CO)_6]^-$ (aus $K[V(CO)_6]$ und $NH_4[V(CO)_6]$)		$CO(NH_2)_2$		CO	
mg V	mMol	mg $[Ni(phen)_3][V(CO)_6]_2$	mg-Ion	mg	mMol	ml	mMol
59,6	1,17	1680,3	3,24	32,4	0,53	156,3	6,98

Diskussion der Ergebnisse: Da nach Gl. (2) 1 Mol $CO(NH_2)_2$ 2 Mol $NH_4[V(CO)_6]$ äquivalent ist, errechnet sich aus der gefundenen Harnstoffmenge von 0,53 mMol der $[V(CO)_6]^-$ -Anteil dieser Reaktion zu 1,06 mg-Ion. Nachdem die Gesamtmenge

des gebildeten $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 3,24 mg-Ion beträgt, entfallen auf die Valenzdisproportionierung im Sinne von Gl. (3) $3,24 - 1,06 = 2,18$ mg-Ion $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$. Somit verhalten sich $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_6] : \text{K}[\text{V}(\text{CO})_6] = 1,17 : 2,18 = 1 : 1,86$ (theoret. im Sinne der Gl. (3) 1 : 2).

3.) Umsetzung von $\text{V}(\text{CO})_6$ mit NH_4Cl in flüssigem NH_3

a) Abtrennung und Charakterisierung von $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

650 mg $\text{V}(\text{CO})_6$ (2,97 mMol) werden mit 1 g NH_4Cl (18,8 mMol) in ca. 50 ml flüssigem NH_3 mehrere Stunden zur Reaktion gebracht.

Gasanalyse: 65,4 ml CO (2,92 mMol) entspr. 0,98 Mol CO/Mol $\text{V}(\text{CO})_6$. Nach Abdampfen des NH_3 werden die schwarzbraunen Kristalle von $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ gründlich mit flüssigem NH_3 gewaschen und unmittelbar analysiert.

$[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (224,06)

Ber.: V 22,74 Cl 31,65 N 37,52

Gef.: V 22,54 Cl 31,20 N 36,94

b) Quantitative Untersuchung der Reaktion

439 mg $\text{V}(\text{CO})_6$ (2,0 mMol) werden mit 500 mg NH_4Cl (9,3 mMol) in ca. 30 ml flüssigem NH_3 ungesetzt. Nach der Gasanalyse wird das schwer lösliche $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ durch eine Vanadinanalyse quantitativ bestimmt. Der in flüssigem NH_3 lösliche Anteil, bestehend aus $\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ und NH_4Cl , wird

mit Methanol aufgenommen, vom unlöslichen NH_4Cl abgetrennt und das nach Gl. (2) und Gl. (4) entstandene $\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$ als $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ gefällt und direkt ausgewogen. Der gebildete Harnstoff wird in der üblichen Weise als Dixanthylharnstoff bestimmt.

Die Analysenergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tab. 6: Quantitative Angaben über die Reaktion von $\text{V}(\text{CO})_6$ mit NH_4Cl in flüssigem NH_3

$[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$		Gesamt- $\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$		$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$		CO	
mg V	mMol	mg $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{V}(\text{CO})_6]_2$	mMol	mg	mMol	ml	mMol
20,1	0,39	823,1	1,59	22,4	0,37	43,8	1,95

Diskussion der Ergebnisse: Dem gefundenen Harnstoffwert von 0,37 mMol entspricht gemäß Gl. (2) ein Anteil von 0,74 mMol $\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$. Somit entfallen von den gefundenen 1,59 mMol $\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$ $1,59 - 0,74 = 0,85$ mMol auf die Valenzdisproportionierung im Sinne von Gl. (4).

Für das Verhältnis von $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 : \text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$ ergibt sich demnach ein Wert von $0,39 : 0,85 = 1 : 2,18$ (theoret. nach Gl. (4) $1 : 2$).

IV) Umsetzungen von $V(CO)_6$ mit mehrzähligen Liganden
der 5. Hauptgruppe

1.) Umsetzungen von $V(CO)_6$ mit 1,2-Bis(diphenylphosphin)-
äthan (DP)

a) Darstellung von $[V(DP)_3][V(CO)_6]_2$

Einwaage: 1,02 g (4,61 mMol) $V(CO)_6$

1,83 g (4,62 mMol) DP ($C_{26}H_{24}P_2$) (Molverhältnis 1:1)

Lösungsmittel: 40 ml Benzol

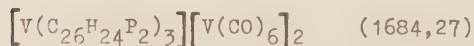
Reaktionstemp.: 20°

Reaktionszeit: 6 - 7 Std.

Gasanalyse: 202,5 ml CO (9,05 mMol) entspr. 1,95 Mol CO/
Mol $V(CO)_6$ (theoret. 2 Mol).

Ausbeute: 2,5 g (96,4 % d. Theorie)

Das nach wenigen Minuten sich abscheidende dunkelrote Öl
erstarrt nach mehrstündigem Schütteln. Nach dem Umkristalli-
sieren aus Dichlormethan/Petroläther erhält man kleine, rot-
braune Nadeln, die in polaren Lösungsmitteln mit Ausnahme
von Wasser, leicht, in Benzol, Cyclohexan, Petroläther
schwer löslich sind.



Ber.: V 9,07 C 64,18 H 4,31 P 11,03

Gef.: V 8,87 C 63,98 H 4,06 P 11,31

Äquivalenzleitfähigkeit: 18 mg $[\text{V}(\text{DP})_3][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ in
20,06 ml Aceton

$$\kappa_{20^\circ} = 0,97 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

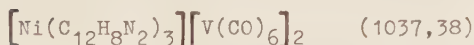
$$\Lambda = 1879 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 182 \text{ cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$$

Magnetische Messung nach Gouy: $\chi_g = 3,96 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

$$\mu_{\text{eff}} = 4,01 \text{ B.M.}$$

Eine acetonische Lösung von $[\text{V}(\text{DP})_3][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ wird mit einer solchen von $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ in Wasser versetzt; es fällt schwerlösliches, dunkelrotes $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ aus.



Ber.: Ni 5,66 V 9,82

Gef.: Ni 5,47 V 9,63

b) Darstellung von $\text{V}(\text{CO})_4\text{DP}$

Einwaage: 870 mg (3,97 mMol) $\text{V}(\text{CO})_6$

1,58 g (3,97 mMol) DP ($\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2$) (Molverhältnis 1:1)

Lösungsmittel: 50 ml Petroläther

Reaktionstemp.: 120°

Reaktionszeit: 12 Std.

Gasanalyse: 172,1 ml (7,67 mMol) CO entspr. 1,93 Mol CO/
Mol $\text{V}(\text{CO})_6$ (theoret. 2 Mol).

Ausbeute: 2,1 g (95,5 % d. Theorie)

Das in Petroläther schwerlösliche $V(CO)_4DP$ fällt in dichten grünen Kristallkrusten an und wird zur Reinigung aus Benzol/Petroläther umgefällt. Durch Absaugen auf einer G2-Fritte können die dunkelgrünen, nadelförmigen Kristalle vom äußerst fein verteilten, mit ausgefälltem DP abgetrennt werden.

$V(CO)_4(C_{26}H_{24}P_2)$ (561,42)

Ber.: V 9,07 C 64,18 H 4,31 P 11,03

Gef.: V 8,93 C 63,96 H 4,62 P 10,73

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol: Ber.: 561,42

Gef.: 529

Magnetische Messung nach Gouy: $\chi_g = 2,86 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$
 $\mu_{\text{eff}} = 1,96 \text{ B.M.}$

Magnetische Messung nach der NMR-Methode in Benzol:

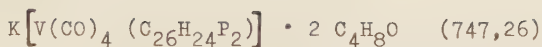
$\chi_g = 3,77 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$
 $\mu_{\text{eff}} = 2,23 \text{ B.M.}$

c) Darstellung von $K[V(CO)_4DP]$

375 mg (0,67 mMol) $V(CO)_4DP$ werden in 50 ml THF gelöst und 1/2 Stunde lang mit 0,5 %-igem Kaliumamalgam behandelt. Aus der hellroten Lösung fällt mit wenig Petroläther orangefarbenes $K[V(CO)_4DP]$ in kleinen nadelförmigen Kristallen aus.

Die Verbindung, die mit 2 Mol THF kristallisiert, ist diamagnetisch und zeigt in Aceton starke Leitfähigkeit.

Ausbeute: 470 mg (93,8 % d. Theorie).



Ber.: K 5,23 V 6,81 C 61,09 P 8,28

Gef.: K 5,07 V 6,58 C 60,93 P 8,43

Äquivalenzleitfähigkeit: 15 mg $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_4\text{DP}] \cdot 2$ THF in
20,06 ml Aceton;

$$\kappa_{20^\circ} = 1,06 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\nu = 993,8 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 105 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$$

d) Darstellung von $\text{V}(\text{CO})_2(\text{DP})_2$

Einwaage: 644 mg (2,94 mMol) $\text{V}(\text{CO})_6$

2,34 g (5,87 mMol) DP ($\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2$) (Molverhältnis 1:2)

Lösungsmittel: 60 ml Petroläther

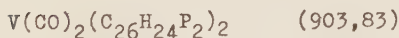
Reaktionstemp.: 120°

Reaktionszeit: 2 Tage

Gasanalyse: 258,0 ml (11,51 mMol) CO entspr. 3,92 Mol CO/
Mol $\text{V}(\text{CO})_6$ (theoret. 4 Mol)

Ausbeute: 2,44 g (92,0 % d. Theorie)

Zur Abtrennung geringer Mengen freien Diphosphins wird das dunkelrote Reaktionsprodukt aus THF/Petroläther umgefällt und, wie beim $\text{V}(\text{CO})_4\text{DP}$ beschrieben, über eine G2-Stickstoff-fritte abgesaugt.



Ber.: V 5,64 C 71,76 H 5,35 P 13,71

Gef.: V 5,79 C 72,04 H 5,28 P 13,60

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol: Ber.: 903,83

Gef.: 889

Magnetische Messung nach Gouy: $\chi_g = 1,45 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
 $\mu_{\text{eff}} = 1,77 \text{ B.M.}$

2.) Umsetzung von $\text{V}(\text{CO})_6$ mit 1,1,1-Tris(diphenylphosphin-
methylen)äthan (TP)

Darstellung von $\text{V}(\text{CO})_3\text{TP}$

Einwaage: 250 mg (1,14 mMol) $\text{V}(\text{CO})_6$

710 mg (1,14 mMol) TP ($\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{P}_3$) (Molverhältnis 1:1)

Lösungsmittel: 55 ml Cyclohexan

Reaktionstemp.: 120°

Reaktionszeit: 10 Std.

Gasanalyse: 74,5 ml (3,33 mMol) CO entspr. 2,92 Mol CO/
Mol $\text{V}(\text{CO})_6$ (theoret. 3 Mol)

Ausbeute: 817 mg (94,3 % d. Theorie)

Zur Abtrennung geringer Mengen von Zersetzungsprodukten wird mit viel heißem Benzol extrahiert; beim Erkalten kristallisiert $\text{V}(\text{CO})_3\text{TP}$ in büschelförmig angeordneten Kristallen aus.

$\text{V}(\text{CO})_3(\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{P}_3)$ (758,67)

Ber.: V 6,72 C 69,66 H 5,18 P 12,35

Gef.: V 6,58 C 69,21 H 4,83 P 12,07

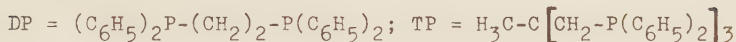
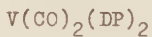
Molekulargewichtsbestimmung in Benzol: Ber.: 758,67

Gef.: 685

Infolge der geringen Löslichkeit in kaltem Benzol fallen die Werte für das Molekulargewicht zu tief aus.

Magnetische Messung nach Gouy: $\chi_g = 2,06 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
 $\mu_{\text{eff}} = 1,93 \text{ B.M.}$

V) Substitutionsversuche an $V(CO)_4DP$, $V(CO)_3TP$ und



a) Bei den Umsetzungen von $V(CO)_4DP$ mit bipy entstehen
 $V(bipy)_3$ und $[V(bipy)_3][V(CO)_4DP]_2$ stets nebeneinander. Welche der beiden Verbindungen hauptsächlich gebildet wird hängt vom Molverhältnis $V(CO)_4DP : bipy$, sowie von der Reaktionszeit und -temperatur ab.

Einwaage: 410 mg (0,73 mMol) $V(CO)_4DP$

456 mg (2,92 mMol) bipy ($C_{10}H_8N_2$) (Molverhältnis 1:4)

Lösungsmittel: 50 ml Cyclohexan

Reaktionstemp.: 140°

Reaktionszeit: 2 Tage

Gasanalyse: 49,2 ml (2,19 mMol) CO

Ausbeute: 283 mg (74,5 % d. Theorie)



Ber.: V 9,82 C 69,41 H 4,61 N 16,18

Gef.: V 9,67 C 69,19 H 4,43 N 16,34

Magnetische Messung nach Gouy: $\chi_g = 2,59 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

$\mu_{\text{eff}} = 1,79 \text{ B.M.}$

Einwaage: 684 mg (1,22 mMol) $V(CO)_4DP$

382 mg (2,45 mMol) bipy ($C_{10}H_8N_2$) (Molverhältnis 1:2)

Lösungsmittel: 40 ml Benzol

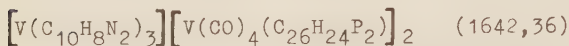
Reaktionstemp.: 75°

Reaktionszeit: 6 Std.

Gasanalyse: 36,8 ml (1,64 mMol) CO

Ausbeute: 594 mg (89% d. Theorie)

Überschüssiges bipy und geringe Mengen von $V(bipy)_3$ werden in Benzol gelöst, wobei $[V(bipy)_3][V(CO)_4DP]_2$ zurückbleibt, das zur Reinigung aus Aceton/Wasser umgefällt wird.



Ber.: V 9,31 C 65,82 N 5,12 P 7,54

Gef.: V 9,40 C 66,13 N 5,28 P 7,38

Äquivalenzleitfähigkeit: 16 mg $[V(bipy)_3][V(CO)_4DP]_2$ in
20,06 ml Aceton.

$$\alpha_{20}^o = 0,72 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$V = 2060 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 148 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$$

Magnetische Messung nach Gouy: $\chi_g = 4,04 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

$$\mu_{\text{eff}} = 3,97 \text{ B.M.}$$

b) Umsetzung von $V(CO)_4DP$ mit phen

Wie weit bei den Umsetzungen von $V(CO)_4DP$ mit phen Totalsubstitution zu $V(phen)_3$ oder Valenzdisproportionierung erfolgt, hängt von den gleichen Bedingungen wie bei den Reaktionen von $V(CO)_4DP$ mit bipy ab.

Einwaage: 573 mg (1,04 mMol) $V(CO)_4DP$

Lösungsmittel: 40 ml Cyclohexan

Reaktionstemp.: 140°

Reaktionszeit: 2 Tage

Gasanalyse: 74,9 ml (3,34 mMol) CO

Ausbeute: 426 mg (69,3 % d. Theorie)

$V(phen)_3 = V(C_{12}H_8N_2)_3$ (591,59)

Ber.: V 8,61 C 73,07 H 4,07 N 14,25

Gef.: V 8,53 C 69,86 H 3,84 N 14,12

Magnetische Messung nach Gouy: $\chi_g = 2,36 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

$\mu_{\text{eff}} = 1,82 \text{ B.M.}$

Einwaage: 573 mg (1,04 mMol) $V(CO)_4DP$

376 mg (2,08 mMol) phen ($C_{12}H_8N_2$) (Molverhältnis 1:2)

Lösungsmittel: 40 ml Benzol

Reaktionstemp.: 60°

Reaktionszeit: 8 Std.

Gasanalyse: 47,0 ml (2,10 mMol) CO

Ausbeute: 390 mg (65,7 % d. Theorie)

Nach dem Abfiltrieren vom schwerlöslichen, schwarzen $V(phen)_3$ wird aus dem Filtrat $[V(phen)_3][V(CO)_4DP]_2$ mit Petroläther ausgefällt und zur Reinigung aus Aceton/Wasser umkristallisiert.

$[V(C_{12}H_8N_2)_3][V(CO)_4C_{26}H_{24}P_2]_2$ (1714,43)

Ber.: V 8,91 C 67,26 N 4,90 P 7,23

Gef.: V 8,72 C 66,91 N 4,53 P 6,98

Äquivalenzleitfähigkeit: 15 mg $[V(phen)_3][V(CO)_4DP]_2$ in
20,06 ml Aceton

$$\kappa_{20^\circ} = 0,64 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$V = 2285 \text{ l.Mol}^{-1}$$

$$\mu = 146 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$$

Magnetische Messung nach Gouy: $\chi_g = 3,96 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

$$\mu_{\text{eff}} = 4,02 \text{ B.M.}$$

c) Umsetzung von $V(CO)_4DP$ mit tripy

Einwaage: 373 mg (0,60 mMol) $V(CO)_4DP$

280 mg (1,20 mMol) tripy ($C_{15}H_{11}N_3$) (Molverhältnis 1:2)

Lösungsmittel: 50 ml Cyclohexan

Reaktionstemp.: 120°

Reaktionszeit: 2 Tage

Gasanalyse: 49,8 ml (2,23 mMol) CO entspr. 3,7 Mol CO/
Mol $V(CO)_6$ (Theoret. 4 Mol)

$V(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (517,50)

Ber.: V 8,94 C 69,63 H 4,29 N 16,24

Gef.: V 8,79 C 69,84 H 4,67 N 16,48

Magnetische Messung nach Gouy: $\chi_g = 2,91 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

$$\mu_{\text{eff}} = 1,89 \text{ B.M.}$$

Die folgenden Umsetzungen von $V(CO)_3TP$ und $V(CO)_2(DP)_2$, bei denen stets die totalsubstituierten Vanadin(O)komplexe, $V(bipy)_3$, $V(phen)_3$ und $V(tripy)_2$, entstehen, werden bei 120° mit einem Überschuß der betreffenden Liganden in Cyclohexan durchgeführt; nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Benzol fallen die entsprechenden Verbindungen analysenrein an, die durch Metallanalyse und durch ihre IR-Spektren identifiziert werden.

d) Umsetzung von $V(CO)_3TP$ mit bipy

Einwaage: 153 mg (0,20 mMol) $V(CO)_3TP$

94 mg (0,61 mMol) bipy ($C_{10}H_8N_2$) (Molverhältnis 1:3)

Reaktionszeit: 1 Tag

Gasanalyse: 13,2 ml (0,59 mMol) CO entspr. 2,94 Mol CO/
Mol $V(CO)_3TP$ (theoret. 3 Mol)

Ausbeute: 95,5 mg (92 % d. Theorie)

$V(bipy)_3 = V(C_{10}H_8N_2)_3$ (519,52)

Ber.: V 9,82

Gef.: V 9,58

e) Umsetzung von $V(CO)_3TP$ mit phen

Einwaage: 189 mg (0,25 mMol) $V(CO)_3TP$

135 mg (0,75 mMol) phen ($C_{12}H_8N_2$) (Molverhältnis 1:3)

Reaktionszeit: 1 Tag

Gasanalyse: 16,3 ml (0,73 mMol) CO entspr. 2,91 Mol CO/

Mol $V(CO)_3TP$ (theoret. 3 Mol)

Ausbeute: 140 mg (94,6 % d. Theorie)

$V(phen)_3 = V(C_{12}H_8N_2)_3$ (591,59)

Ber.: V 8,61

Gef.: V 8,34

f) Umsetzung von $V(CO)_3TP$ mit tripy

Einwaage: 167 mg (0,22 mMol) $V(CO)_3TP$

103 mg (0,44 mMol) tripy ($C_{15}H_{11}N_3$) (Molverhältnis 1:2)

Reaktionszeit: 1 Tag

Gasanalyse: 14,5 ml (0,65 mMol) CO entspr. 2,95 Mol CO/

Mol $V(CO)_3TP$ (theoret. 3 Mol)

Ausbeute: 107 mg (94 % d. Theorie)

$V(tripy)_2 = V(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (517,50)

Ber.: V 9,84

Gef.: V 9,62

g) Umsetzung von $V(CO)_2(DP)_2$ mit bipy

Einwaage: 267 mg (0,29 mMol) $V(CO)_2(DP)_2$

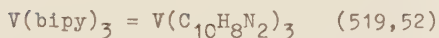
136 mg (0,88 mMol) bipy ($C_{10}H_8N_2$) (Molverhältnis 1:3)

Reaktionszeit: 2 Tage

Gasanalyse: 12,8 ml (0,57 mMol) CO entspr. 1,97 Mol CO/

Mol $V(CO)_2(DP)_2$ (theoret. 2 Mol)

Ausbeute: 143 mg (95 % d. Theorie)



Ber.: V 9,82

Gef.: V 9,68

h) Umsetzung von $V(\text{CO})_2(\text{DP})_2$ mit phen

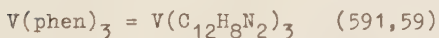
Einwaage: 573 mg (0,63 mMol) $V(\text{CO})_2(\text{DP})_2$

346 mg (1,90 mMol) phen ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) (Molverhältnis 1:3)

Reaktionszeit: 2 Tage

Gasanalyse: 27,9 ml (1,24 mMol) CO entspr. 1,94 Mol CO/
Mol $V(\text{CO})_2(\text{DP})_2$ (theoret. 2 Mol)

Ausbeute: 354 mg (95,4 % d. Theorie)



Ber.: V 8,61

Gef.: V 8,47

i) Umsetzung von $V(\text{CO})_2(\text{DP})_2$ mit tripy

Einwaage: 398 mg (0,44 mMol) $V(\text{CO})_3\text{TP}$

205 mg (0,88 mMol) tripy ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3$) (Molverhältnis 1:2)

Reaktionszeit: 2 Tage

Gasanalyse: 19,4 ml (0,86 mMol) CO entspr. 1,96 Mol CO/
Mol $V(\text{CO})_2(\text{DP})_2$

Ausbeute: 213 mg (93,8 % d. Theorie)

$V(\text{tripy})_2 = V(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (517,50)

Ber.: V 9,84

Gef.: V 9,53

VI) Umsetzungen von $K[V(CO)_6]$ mit N- und P-Liganden

a) Darstellung von $K[V(CO)_4DP]$

Einwaage: 543 mg (2,11 mMol) $K[V(CO)_6]$

2,5 g (6,30 mMol) DP ($C_{26}H_{24}P_2$) (Molverhältnis 1:3)

Lösungsmittel: 40 - 50 ml flüss. NH_3

Reaktionstemp.: 120°

Reaktionszeit: 20 Tage

Gasanalyse: 5,6 ml (0,25 mMol) CO

Ausbeute: 66 mg (5,2 % d. Theorie)

Nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 liegt ein Gemisch von $K[V(CO)_4DP]$, nicht umgesetztem $K[V(CO)_6]$ und überschüssigem DP vor. Zur Entfernung des $K[V(CO)_6]$ wird zunächst mit viel flüss. NH_3 von - 70° gewaschen, sodann das $K[V(CO)_4DP]$ in flüss. NH_3 von - 33° gelöst, wobei das DP zurückbleibt. Beim Abkühlen des Filtrates auf - 78° kristallisiert $K[V(CO)_4DP]$ in feinen orangeroten Nadeln aus.

$K[V(CO)_4(C_{26}H_{24}P_2)]$ (600,52)

Ber.: K 6,52 V 8,48 C 60,00 P 10,31

Gef.: K 6,19 V 8,51 C 59,77 P 10,48

Äquivalenzleitfähigkeit: 18 mg $K[V(CO)_4DP]$ in 20,06 ml Aceton

$$\kappa_{20}^0 = 1,20 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$V = 520 \text{ l.Mol}^{-1}$$

$$\mu = 80,3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$$

b) Darstellung von $V(\text{bipy})_3$

Einwaage: 370 mg (1,43 mMol) $K[V(CO)_6]$

670 mg (4,30 mMol) bipy ($C_{10}H_8N_2$) (Molverhältnis 1:3)

Lösungsmittel: 30 - 40 ml flüss. NH_3

Reaktionstemp.: 120°

Reaktionszeit: 1 Woche

Gasanalyse: 11,5 ml (0,51 mMol) CO

Ausbeute: 546 mg (73,6 % d. Theorie)

Nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 wird das Reaktionsgemisch mehrmals mit wenig THF gewaschen, wobei $V(\text{bipy})_3$ in langen violett glänzenden Nadeln zurückbleibt.

$V(C_{10}H_8N_2)_3$ (519,52)

Ber.: V 9,82

Gef.: V 9,59

Magnetische Messung nach Gouy: $\chi_g = 2,48 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot g^{-1}$

$$\mu_{\text{eff}} = 1,75 \text{ B.M.}$$

c) Darstellung von $V(\text{phen})_3$

Einwaage: 478 mg (1,85 mMol) $K[V(CO)_6]$

1,0 g (5,50 mMol) phen ($C_{12}H_8N_2$) (Molverhältnis 1:3)

Lösungsmittel: 30 - 40 ml flüss. NH_3
Reaktionstemp.: 120°
Reaktionszeit: 12 Tage
Gasanalyse: 12,7 ml (0,57 mmol) CO
Ausbeute: 896 mg (82 % d. Theorie)

Die Aufarbeitung erfolgt wie unter VI b) beschrieben; wobei schwarz glänzende Nadeln von $\text{V}(\text{phen})_3$ zurückbleiben.

$\text{V}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3$ (591,59)

Ber.: V 8,61

Gef.: V 8,47

Magnetische Messung nach Gouy: $\chi_g = 2,33 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

$\mu_{\text{eff}} = 1,81 \text{ B.M.}$

d) Darstellung von $\text{V}(\text{tripy})_2$

Einwaage: 387 mg (1,50 mmol) $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$
700 mg (3,00 mmol) tripy ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3$) (Molverhältnis 1:2)
Lösungsmittel: 30 - 40 ml flüss. NH_3
Reaktionstemp.: 120°
Reaktionszeit: 18 Tage
Gasanalyse: 8,7 ml (0,38 mmol) CO
Ausbeute: 697 mg (89,8 % d. Theorie)

Nach dem Waschen mit Benzol und wenig THF erhält man schwarz-violette Nadeln von $\text{V}(\text{tripy})_2$.

$V(C_{15}H_{11}N_3)_2$ (517,50)

Ber.: V 9,84

Gef.: V 9,61

Magnetische Messung nach Gouy: $\chi_g = 2,57 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$

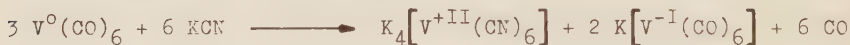
$\mu_{\text{eff}} = 1,78 \text{ B.M.}$

Z u s a m m e n f a s s u n g

Im ersten Teil der Arbeit werden verschiedene Reaktionen des $V(CO)_6$ im Ammonosystem quantitativ untersucht. Während in flüssigem NH_3 zwischen -30 und $+20^\circ$ Valenzdisproportionierung zu $[V(NH_3)_6][V(CO)_6]_2$ gemäß,



erfolgt, erhält man mit Lösungen von KCN bzw. NH_4Cl in flüssigem NH_3 , ebenfalls unter Disproportionierung, $K_4[V^{II}(CN)_6]$ und $K[V(CO)_6]$ bzw. $[V(NH_3)_6]Cl_2$ und $NH_4[V(CO)_6]$;



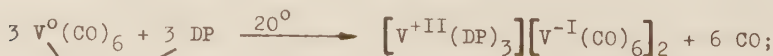
Das bei diesen Reaktionen eliminierte CO wird teils gasförmig freigesetzt, teils reduziert es noch unverändertes Carbonyl zu Hexacarbonylvanadat(-I), $NH_4[V(CO)_6]$, unter gleichzeitiger Bildung von Harnstoff:



Der zweite Teil der Untersuchungen beschäftigt sich mit dem Verhalten des $V(CO)_6$ sowie dessen Substitutionsprodukten gegenüber N- und P-Liganden.

Mit 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan (DP) vermag $V(CO)_6$ unter verschiedenen Reaktionsbedingungen wie folgt zu reagieren:

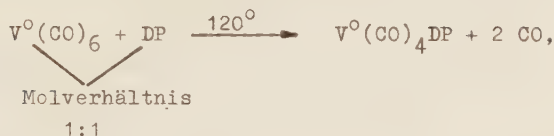
1) unter Valenzdisproportionierung gemäß,



Molverhältnis

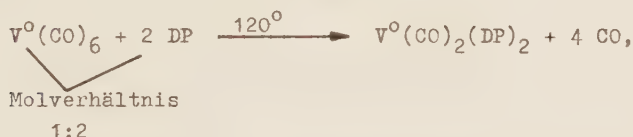
1:1

2) unter CO-Substitution gemäß,



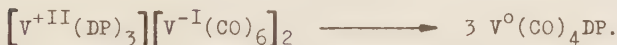
zur paramagnetischen Tetracarbonylvanadin(O)-Verbindung $\text{V}(\text{CO})_4\text{DP}$, die sich mit Kaliumamalgam zum bisher ebenfalls unbekannten, diamagnetischen $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_4\text{DP}]$ reduzieren läßt.

3) unter CO-Substitution gemäß,



zur paramagnetischen Dicarbonylverbindung $\text{V}(\text{CO})_2(\text{DP})_2$, womit erstmalig die Darstellung eines Dicarbonylderivates des $\text{V}(\text{CO})_6$ gelang.

$\text{V}(\text{CO})_4\text{DP}$ entsteht im übrigen auch durch Symproportionierung von $[\text{V}(\text{DP})_3][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ bei 120° :

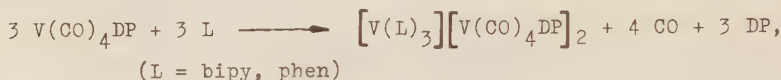


Nachdem Tricarbonylderivate des $\text{V}(\text{CO})_6$ bisher noch nicht dargestellt werden konnten, ist die Umsetzung von $\text{V}(\text{CO})_6$ mit dem dreizähligen P-Liganden 1,1,1-Tris(diphenylphosphinmethyl)-äthan von Interesse, bei der bei 120° unter Eliminierung von 3 Mol CO/Mol $\text{V}(\text{CO})_6$ paramagnetisches $\text{V}(\text{CO})_3\text{TP}$ gebildet wird.

Bemerkenswerterweise werden bei den Umsetzungen der beschriebenen Verbindungen $\text{V}(\text{CO})_4\text{DP}$, $\text{V}(\text{CO})_3\text{TP}$ und $\text{V}(\text{CO})_2(\text{DP})_2$ mit bipy, phen und tripy bei 120° nicht nur die Phosphinliganden, sondern auch sämtliche CO-Gruppen unter Bildung der bereits

von Herzog und Mitarbeitern auf anderen Wegen dargestellten Komplexe $V(bipy)_3$, $V(phen)_3$ und $V(tripy)_2$ ersetzt.

Im Falle des $V(CO)_4DP$ erfolgt dagegen mit bipy und phen unterhalb 80° Valenzdisproportionierung gemäß,



womit erstmalig der Beweis erbracht werden konnte, daß nicht nur $V(CO)_6$, sondern auch seine Substitutionsprodukte unter Bildung gemischter Tetracarbonylvanadat-Anionen disproportionieren können.

Schließlich wurde auch noch das Verhalten des kryptonkonfigurierten $K[V(CO)_6]$ gegenüber N- und P-Liganden untersucht.

Während mit 1,2-Bis(diphenylphosphin)äthan (DP) 2 CO-Gruppen gemäß,



zu $K[V(CO)_4DP]$ substituiert werden, erfolgt mit bipy, phen und tripy unter Eliminierung sämtlicher CO-Gruppen Oxydation zu $V(bipy)_3$, $V(phen)_3$ und $V(tripy)_2$.

Die neuen Verbindungstypen werden durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmungen, magnetische Messungen und ihre IR-Spektren charakterisiert.

L e b e n s l a u f

Klaus L u t z,

geboren am 5. April 1939 in Nürnberg

als Sohn des Ingenieurs Andreas Lutz und seiner Ehefrau
Adelheid, geb. Braun.

Seit Mai 1963 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1945 - 1949 Volksschule in Nürnberg

1949 - 1958 Oberrealschule an der Löbleinstraße in Nürnberg,

Reifezeugnis dieser Schule vom 17. Juli 1958.

Seit dem Wintersemester 1958/59 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 20. Juni 1961

Diplomchemiker-Hauptexamen am 30. Juni 1964

Diplomarbeit vom November 1962 - Juni 1964:

"Über substituierte 3-Mercaptopyrroline und 3-Mercaptopyrrole".

Seit Juli 1964 Doktorand am Institut für Anorganische
Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

